Mie University Scholarly E-collections
学術機関リポジトリ 研究教育成果コレクション

Master's Thesis / 修士論文

# 光触媒薄膜を用いた非平衡<special>CO2</special>改質方法と再利用のための気体分離膜を用いた濃縮条件の確立

藤田, 光将

三重大学, 2007.
三重大学大学院工学研究科博士前期課程機械工学専攻

http://hdl.handle.net/10076/9064

# 光触媒薄膜を用いた非平衡$CO_2$改質方法と再利用のための気体分離膜を用いた濃縮条件の確立

平 成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻

藤 田 光 将

2006年度（平成18年度）修士論文

# 光触媒薄膜を用いた非平衡$CO_2$改質方法と再利用のための気体分離膜を用いた濃縮条件の確立

2007年（平成19年）2月6日（火）提出

指導教員

加藤　征三　教授

丸山　直樹　助教授

西村　顕　　助教

三重大学大学院　工学研究科　博士前期課程　機械工学専攻

エネルギーシステム設計研究室

**藤田　光将**

三重大学大学院
受
19. 2. 6
付
工学研究科

三重大学大学院　工学研究科

# 目次


## 第1章　緒論……1

1-1.　研究背景……2

1-2.　地球温暖化とエネルギー資源枯渇の防止……3

1-2-1.　ライフスタイルへの省エネ技術推進……3

1-2-2.　二酸化炭素発生抑制技術……3

1-2-3.　二酸化炭素の回収・貯留……4

1-2-4.　大気中からの分離・二酸化炭素吸収源拡大……4

1-3.　エネルギー変換……7

1-4.　光触媒による二酸化炭素改質……8

1-5.　研究内容……9

1-6.　研究目的……10

## 第2章　光触媒の歴史，現在，将来……12

2-1.　はじめに……13

2-2.　光触媒の歴史……13

2-3.　光触媒の用途……16

2-4.　光触媒の課題と解決法……18

2-5.　光触媒のエネルギー変換～人工光合成～……18

## 第3章　光触媒のメカニズム……21

3-1.　光触媒について……22

3-2.　光触媒の特徴……23

3-3.　光とは……23

3-4.　光の吸収……24

3-5. 電子・正孔の生成 …… 26

3-6. 触媒について …… 26

3-7. 半導体とバンド構造 …… 26

3-8. n 型半導体と p 型半導体 …… 27

3-9. フェルミ準位 …… 28

3-10. 半導体と金属の接触 …… 28

3-11. 量子サイズ効果 …… 29
3-11-1. 量子サイズ効果とは …… 29
3-11-2. 量子サイズのメカニズム …… 30

3-12. 光触媒反応 …… 31
3-12-1. 電子と正孔の発生 …… 31
3-12-2. 電子と正孔の移行 …… 33

3-13. 光触媒の評価（1） …… 35

3-13. 光触媒の評価（2） …… 36

3-14. 吸着 …… 39

3-15. 微粒子効果 …… 41

3-16.金属担持効果 …… 43
3-16-1. 電気化学作用 …… 43
3-16-2. 触媒化学作用 …… 44

3-17. 反応速度と光強度 …… 45
3-17-1. ゼロ次反応 …… 50
3-17-2. 一次反応 …… 50
3-17-3. 反応速度の温度依存性 …… 51

# 第4章　光触媒の材料と作製方法 …… 52

4-1. はじめに …… 53

4-2. 標準電極電位 …… 53

4-3. $TiO_2$ について …… 54

4-4. 光触媒の固定化……56

4-5. $TiO_2$を用いるメリット……57

4-6. 薄膜……58
4-6-1. 薄膜の現状……59
4-6-2. ディップコーティング法……59

4-7.ゾルーゲル法……63
4-7-1. ゾルーゲル法とは……63
4-7-2. ゾルーゲル法の特徴……64

4-8.$TiO_2$薄膜の作製……66

# 第5章 分析機器……72

5-1. はじめに……73

5-2. クロマトグラフ……73
5-2-1. クロマトグラフの分類……73
5-2-2. クロマトグラフの特徴……74

5-3. ガスクロマトグラフの基本構成……74

5-4. 検出器……76
5-4-1. 検出器の特性……76
5-4-2. 濃度測定型と質量測定型検出器……76
5-4-3. 水素炎イオン化検出器……77
5-4-4. メタナイザー……78
5-4-5. メタナイザーの切り換え回路……78

5-5. 原理と基礎理論……80
5-5-1. 分離の仕組み……80
5-5-2. 保持時間，補正保持時間，保持値……80
5-5-3. カラムの効率……82

5-6. 定量分析……83
5-6-1. 積分法によるピーク面積の測定……83
5-6-2. 絶対検量線法による検量線の作成……84

5-7. 光触媒リアクター内強度分布……86

5-8. X線回折装置……89
5-8-1. X線回折……89

5-8-2. X 線回折装置の原理 ···· 90
5-8-3. Scherrer の式 ···· 92

# 第 6 章　光触媒薄膜性能 ···· 94

6-1. はじめに ···· 95

6-2. 光触媒リアクターの変更 ···· 95
6-2-1. 旧型光触媒リアクター概要 ···· 95
6-2-2. 旧型リアクターの問題点 ···· 96
6-2-3. 新型光触媒リアクター ···· 97
6-2-4. 新・旧リアクター比較 ···· 99

6-3.実験手順 ···· 100

6-4.焼成温度 ···· 101
6-4-1.実験概要，実験方法 ···· 101
6-4-2.実験結果 ···· 101
6-4-3.考察 ···· 102

6-5. 光析出法による光触媒コーティング銅管へ金属担持 ···· 103
6-5-1. 実験概要 ···· 103
6-5-2. 光析出法による光触媒コーティング銅管への金属担持方法 ···· 104
6-5-3. 実験結果 ···· 104
6-5-4. 考察 ···· 106

6-6. 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製 ···· 107
6-6-1. 実験概要 ···· 107
6-6-2. 光析出法による光触媒粉末への金属担持方法 ···· 107
6-6-3. 実験結果 ···· 109

6-7. 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製（焼成時間変更） ···· 111
6-7-1. 実験概要 ···· 111
6-7-2. 実験結果 ···· 111

6-8. 金属担持導入におけるまとめ ···· 113

6-9. 金属担持導入における考察 ···· 114
6-9-1. 焼成時間の影響 ···· 114
6-9-2. $TiO_2$ 粉末 XRD 分析 ···· 115
6-9-3. 焼成時間の影響について考察 ···· 119
6-9-4. 焼成時間と金属担持 ···· 120
6-9-5. $CO_2$ 還元における金属種の選定 ···· 120

6-10. 反応平衡と長期実験 122
6-10-1. 実験結果 122
6-10-2. 考察 125

# 第 7 章　反応非平衡化実験 130

7-1. はじめに 131

7-2. 反応非平衡化の評価 132
7-2-1. 燃料種生成濃度による評価 132
7-2-2. 生成速度推移による評価 132

7-3. チュービングポンプによる拡散促進 132
7-3-1. 実験背景と目的 133
7-3-2. 実験準備，方法 136
7-3-3. 予備調査 136
7-3-4. 金属無担持光触媒粉末混入による実験結果 137
7-3-5. 金属担持光触媒粉末混入による実験結果 138
7-5-6. まとめと考察 139

7-4. 脱酸素剤による非平衡化実験 140
7-4-1. 鉄の酸化機構 140
7-4-2. エージレス GT について 141
7-4-3. 予備実験 142
7-4-4. 実験結果 142
7-4-5. まとめと考察 143

7-5. 反応非平衡のまとめ 145

# 第 8 章　気体分離膜による改質物質の濃縮 147

8-1. はじめに 148

8-2. 吸着剤について 148
8-2-1. 吸着剤の種類 148
8-2-2. 吸着剤の実用例 149

8-3. 分離膜について 151
8-3-1. 分離膜の特徴 151
8-3-2. 気体分離 152
8-3-3. 膜の分類 153

8-3-4. 気体透過のメカニズム……154

8-4. 分離膜の選択……156

8-5. 気体分離膜実験概要……157
8-5-1. 気体分離膜（M40-3000）……157
8-5-2. 予測のための計算式導入……158
8-5-3. 両側完全混合モデル……160
8-5-4. 供給側プラグフロー－透過側完全混合モデル……161

8-6. 改質物質濃縮実験（1段式，CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）……162
8-6-1. システム概要……162
8-6-2. 実験条件……163
8-6-3. 実験結果および考察……164

8-7. 改質物質濃縮実験（1段式，CO：6vol%，$CO_2$：94vol%）……165
8-7-1. 実験条件……166
8-7-2. 実験結果および考察……166

8-8. 2段式気体分離膜システム（2段式，CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）……167
8-8-1. 2段式システム概要……167
8-8-2. 実験条件……168
8-8-3. 実験結果および考察……169
8-8-4. 1段式による2段式2段目の模擬実験……171

第9章　結論……173

参考文献，謝辞……179

# 第 1 章　緒論

**1-1.**　研究背景

**1-2.**　地球温暖化とエネルギー資源枯渇の対策

**1-3.**　エネルギー変換

**1-4.**　光触媒による二酸化炭素改質

**1-5.**　研究内容

**1-6.**　研究目的

### 1-1.　研究背景

2005年2月16日，京都議定書がついに発効した．その概要[1-1]は，二酸化炭素を含む6種類の温室効果ガスについて，目標期間である2008-2012年の排出量を基準年の1990年に対して-5%削減することを先進国に義務づけたものである．ちなみに，日本は-6%が課されている．しかしながら，2005年の二酸化炭素総排出量は12億9700万t-$CO_2$と，京都議定書で定めた基準年である1990年の11億4400万t-$CO_2$と比較すると-6%どころか逆に13.3%も増加している[1-1]．温室効果ガス全体でも基準年比で8%も増加しており，京都議定書の削減目標からは-14%もの削減が必要となっているのが現状である．2004年12月26日のスマトラ島沖大地震およびインド洋津波被害や2005年8月29日のニューオーリンズのハリケーンカトリーヌによる洪水等の被害は我々に地球のもつ力をまざまざと見せつけた．地球温暖化が改善されずに進行した場合，これら以上の深刻な被害がもたらされることが予想される．IPCC（Intergovernmental Panel on Climate Change：気候変動に関する政府間パネル）は今後の気候やその予測を行っている．2001年に第3次評価報告書を提出し，来年2007年には第4次評価報告書の提出が予定されている．その概要[1-2]として，これまでの観測結果では，全球平均表面気温は1861年以降0.6±0.2℃上昇している（第2次評価報告書での評価より約0.15℃大きい）．また，20世紀における全球平均海面水位の上昇は，0.1-0.2mである（第2次評価報告書では0.1-0.25 m）．気候に対する人為的影響として，第2次評価報告書作成時以上に過去50年間の温暖化の大部分が人間活動に起因しているという，新たな，かつより確実な証拠が得られた．将来予測では，21世紀の終わりまでに二酸化炭素濃度が540-970ppmに上昇するとしている．1990年から2100年までの全球平均表面気温の上昇は，1.4-5.8 ℃と予測している（第2次評価報告書では1.0-3.5℃）．21世紀中に，最高気温および最低気温の上昇，降水強度（降水日の平均降水量）の増加，中緯度内陸部における夏季の渇水，ならびに熱帯サイクロンの強大化等が起きる可能性が大きい．さらに，1990-2100年の海面上昇は推定で0.09-0.88mと報告されている．

一方，二酸化炭素濃度の増加，換言すれば化石燃料の大量消費はエネルギー資源の枯渇を招いている．近年のエネルギー統計資料[1-3), 1-4]によると，日本の1次エネルギー総消費量は2004年度において$16\times10^{18}$J（石油換算：5.1億t）で世界的にはアメリカ，ロシア，中国に次いで第4位であり，また1次エネルギーの構成比は石油：46.9%，石炭：23.5%，天然ガス：12.6%，原子力：12.6%，水力：4.4%とオイルショック時のような高さはないもの化石燃料に依存する割合の高いことが分かる．また，日本は自国に資源を持たないため，海外への依存度も高い．加えて，消費エネルギー量は全世界的にも莫大で，特に発展途上国の経済発展により増加の一途を辿っている．世界で毎年排出される二酸化炭素の量は270億tにものぼる．もしこれだけの量の二酸化炭素を-80℃で凍らせたら，高さ1,600m，周囲19.2kmの山ができあがる[1-5]．全世界の確認埋蔵量から計算すると，このままのペースで消費を続けると，石油：41年，石炭：164年，天然ガス：67年で枯渇してしまう可能性を有している．

このような事態を防止するには，二酸化炭素の排出を完全に抑制すれば良いわけだが，これは現代においては非常に困難である．発効された京都議定書を始め，次節で述べるような取り組みが行われているが，先に述べた 2 つの課題（地球温暖化とエネルギー資源の枯渇）に対して，温室効果ガスの排出を抑制する技術は幾つかあるが，後者に関しては未だ有効な解決方法は見つかっていない．もし光エネルギーを利用して二酸化炭素の再資源化が可能になれば，地球温暖化とエネルギー資源の枯渇という両方の問題を解決できる手段の一つになるものと思われる．

## 1-2.　地球温暖化とエネルギー資源枯渇の防止

京都議定書の発効が現実となり，目標達成のための動きがあわただしくなっているが，地球温暖化防止は地球規模かつ長期的な問題であり，また，エネルギー需要と密接に関連しているため非常に困難な問題である．ここでは，地球温暖化とエネルギー資源枯渇防止に向けて現在行われている各取り組み [1-3), 1-6)] について紹介する．また，図 1-1 はそれらを模式的に表したものであり，図 1-2 はそれをさらに詳細に区分して示したものである．

### 1-2-1.　ライフスタイルでの省エネ技術推進

節電，公共交通機関利用，アイドリングストップ，といった個人的な取り組みからより大規模での取り組みとして，未利用エネルギーを活用した地域熱供給の導入促進が挙げられる．ビル，工場，変電所，清掃工場等からの排熱や，海水，河川水，下水等の有する温度差エネルギー等の未利用エネルギーは，ヒートポンプを介して有効な熱として回収し，地域熱供給に活用できる．また高効率および環境負荷の小さい機器の研究開発は，普及拡大することで省エネに貢献可能である．例えば，約 20 年前と比べて消費電力量は，冷凍冷蔵庫では約 30%程度，カラーテレビ，ルームエアコンについては約 60%程度でそれぞれ済むようになった．こういった取り組みを行うことで，二酸化炭素濃度の増加を抑制することが可能である．

### 1-2-2.　二酸化炭素発生抑制技術

現在の化石燃料に依存した形態からの脱却として，例えば自動車の場合，ハイブリッド車や燃料電池自動車の普及拡大等が挙げられる．発電においては，バランスの取れた発電構成が必要である．水力，火力，原子力といった発電方式は，種類によって運転性や経済性などの特性が異なるが，地球温暖化問題への対応，電力供給の安定性や経済性を総合的に勘案して，一つの電源発電方式に偏らないバランスの取れた発電構成が必要である．また二酸化炭素を排出しない発電方式として，自然エネルギーとしての地熱発電や，太陽光・風力・燃料電池などの新エネルギーの開発・導入が進められている．特に最近，国内資源の少ない日本にとって，原子力発電は準国産エネルギーとして大いに期待されている．原子力発電は発電に伴う二酸化炭素の排出がないという利点もあることから，二酸化炭素発

生抑制発電方式の中核として開発が進められている.

**1-2-3.** 二酸化炭素の回収・貯留

(1) 二酸化炭素の回収

発電所，製鉄，工場等の二酸化炭素について，発生源から多量に二酸化炭素のみ分離膜や吸収剤を用いて回収する.

(2) 二酸化炭素の固定化，有効利用

(1) の回収二酸化炭素を地中，海中へと埋め立てて処分する.

光化学反応，電気化学反応，高分子合成，有機合成，触媒水素化，といった回収した二酸化炭素を固定化する形で有効利用を行う.

本研究はこの光化学反応分野に位置づけられる.

**1-2-4.** 大気中からの分離・二酸化炭素吸収源の拡大

植物の光合成による大気中の二酸化炭素の吸収固定（$6CO_2+6H_2O \rightarrow 6O_2+C_6H_{12}O_6$ の反応式）等の陸上生物による吸収源を拡大させる方法がある．また，海洋に溶け込ませたり（$CO_2+H_2O \Leftrightarrow 2H^++CO_3^{2-}$の反応式），石灰藻によって $CaCO_3$ の形で固定化したり，といった海洋，海洋生物を用いて吸収し固定化する方法がある．さらには，微細藻の優れた光合成能力を利用して二酸化炭素を藻類の形で固定するとともに，増殖した藻を収穫し，乾燥して発電用燃料として利用する研究が，二酸化炭素固定技術として進められている.

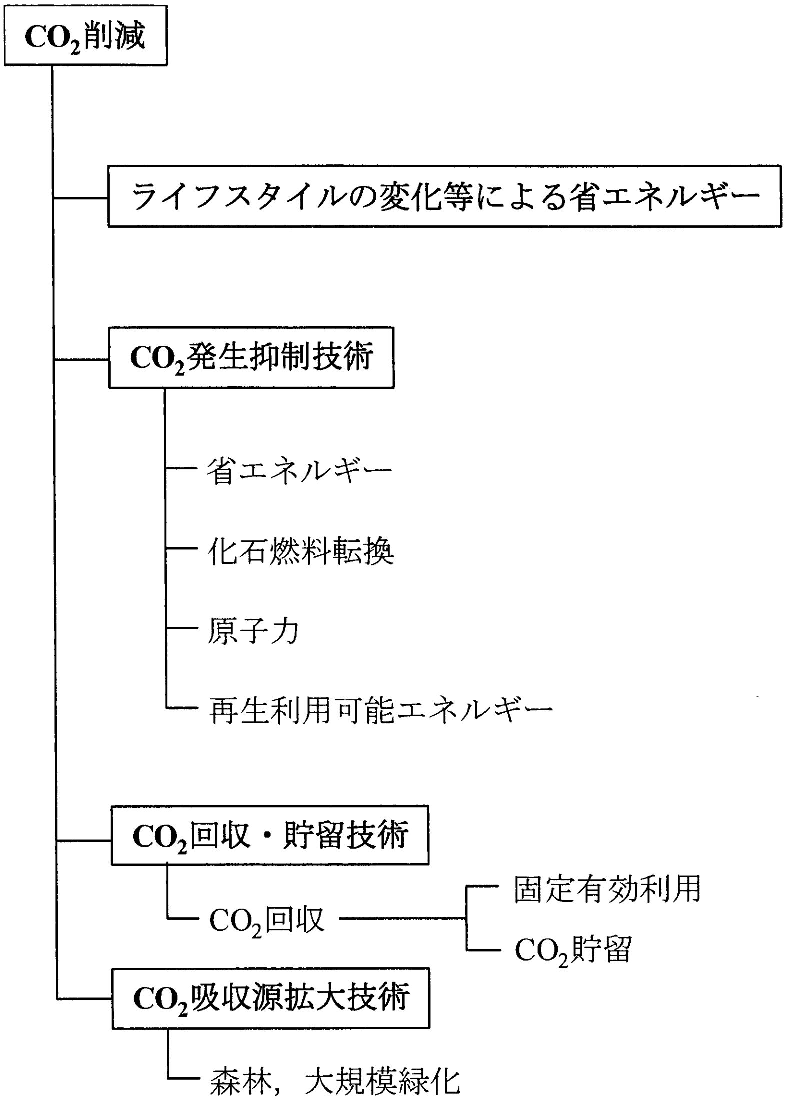



図 1-1　二酸化炭素削減への取り組み [1-6)]

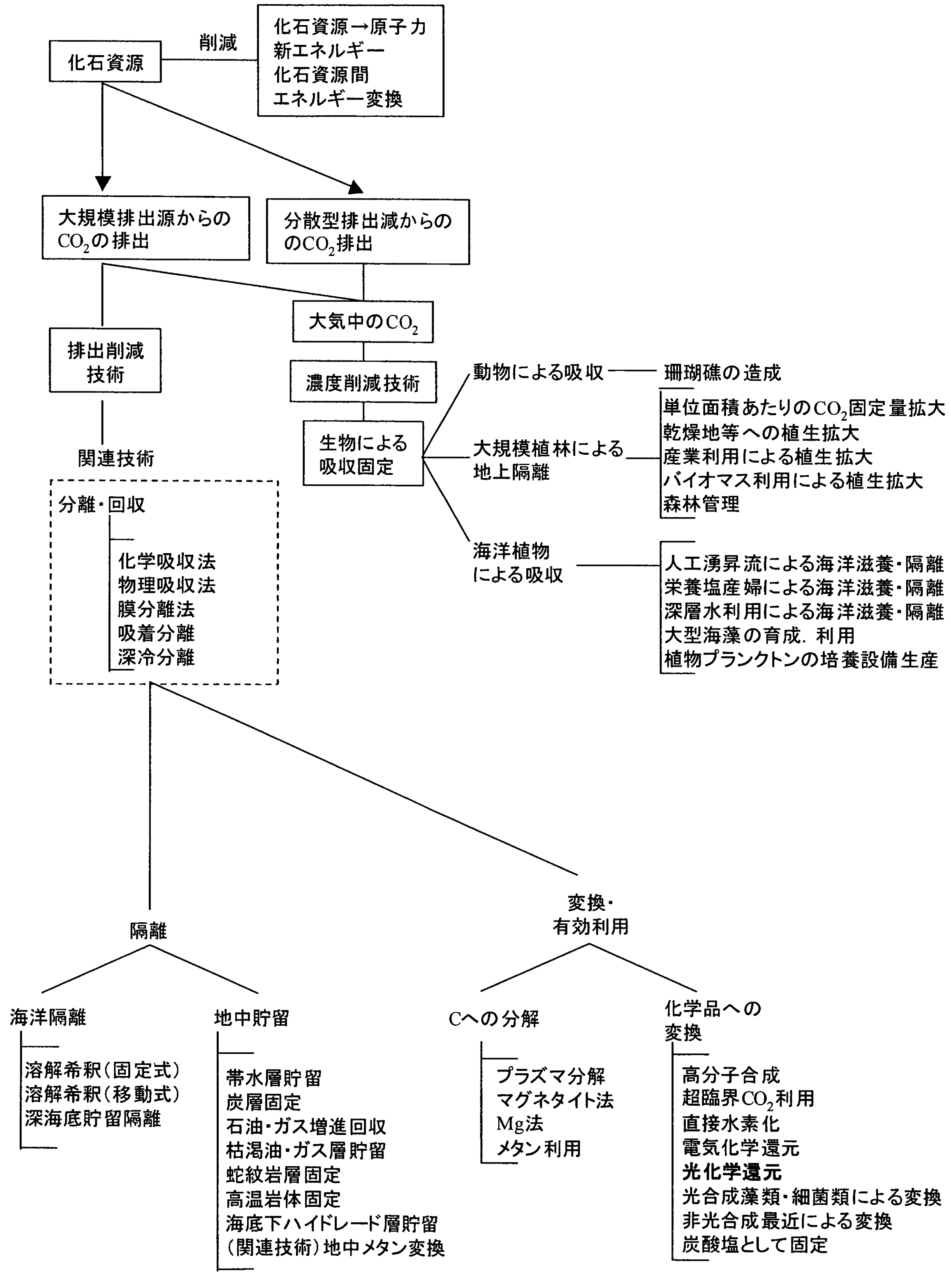



図 1-2 対策技術の分類 [1-7]

## 1-3. エネルギー変換

前節で述べたように，地球温暖化に最も影響を与えている二酸化炭素削減の対策は様々ある．ここでは，本研究と同様，二酸化炭素をただ単に削減するだけではなく，有効利用する手法について紹介する．

二酸化炭素のエネルギー変換には，図 1-2 で記載した高分子合成[1-8]，超臨界二酸化炭素の利用，直接水素化[1-8]，電気化学的還元[1-9]，光化学的還元や光合成といった化学的変換方法がある．本研究と類似分類されるものを以下に紹介する．

① 直接水素化：固体触媒の存在下で二酸化炭素を水素で還元する方法で，生成物はメタン，メタノール，エタノール等である．

② 電気化学的還元：金や銀を電極として，二酸化炭素を還元する方法で，生成物は一酸化炭素，メタン等である．

③ 光化学的還元：触媒に光を照射させることにより励起する電子や正孔を利用して二酸化炭素を還元する方法で，生成物は一酸化炭素，メタン，蟻酸等である．

これら化学的変換方法を効率良く経済的に行うことに成功すれば，二酸化炭素を再資源化して有効利用できる．すなわち，二酸化炭素を再利用することにより，炭素循環型システムを構築することができる．これらの手法が確立されれば，二酸化炭素の増加に歯止めがかかると同時にエネルギー問題も解決し，効果的な地球温暖化対策になると考えられる．

本研究ではこれら変換方法のうち，太陽光を利用できる光化学的還元に注目した．なぜなら，太陽のエネルギーは大気汚染の心配もなく，半永久的であり，場所を選ばないという利点があるからである．太陽は大部分が水素ガスでできた天体で，体積は地球の約 130 万倍であり，質量は約 33 万倍と言われている．太陽は 1 つの核融合炉とみなすことができ，わずか 1 秒間にも約 7 億トンの水素がヘリウムに変換され，40 万 Q というエネルギーが発生している．ここで，Q という単位は，莫大なエネルギーを比較する場合に使われるもので，$1\ \mathrm{Q} = 1.05\times10^{21}\ \mathrm{J}$ である．人類が現在までに消費したエネルギーの総量が 20 Q と言われていることと比較すると，太陽が放射しているエネルギーの大きさは明らかである．太陽は今後 100 億年以上の寿命があると予想されており，人類にとって太陽から得られるエネルギーは無限であるといえる．地球は太陽から 1 億 5 千万 km 離れているため，太陽の発するエネルギーのうち地球に到達するのはわずか 22 億分の 1 である．それでも地球に到達する 1 年間の太陽エネルギーの総量は約 3000 Q，すなわち $3\times10^{24}\ \mathrm{J}$ にもなる．このエネルギー量は石油埋蔵量の 100 倍以上にも相当する．また，太陽光を用いる方法は，前述の①，②の方法と比較して大きなアドバンテージが存在する[1-10]．①の方法では水素が必要であり，その水素を生成するために化石燃料を変換した場合には二酸化炭素が発生し，水の電気分解を用いた場合でも発電方法次第では二酸化炭素を発生しうる．②の電気化学変換も，二酸化炭素を発生しない方法で電気を得る必要がある．

太陽光のエネルギーを有効利用するために，本研究では光化学的還元方法の一つである光触媒反応を用いた．光触媒反応は光化学反応，触媒反応と関わってくるが，各々の反応の役割を図 1-3（a），(b)，(c）に示す．光化学反応では，反応系に光が吸収され，物質の電子状態や化学結合性に変化が起こり，生成系に変わる．触媒反応は駆動力が熱であり，触媒の存在によって反応系が生成系に変わる速度は増大する．すなわち，触媒の役割は熱力学的に進行可能な反応に限定されている．光触媒反応では，光によって分子，錯体あるいは固体が電子的励起状態に入った後に，結合の開裂（ラジカル生成，配位子脱離等）や電子移動（イオン化，酸化還元，電化分離等）のような反応駆動力をもつ過程が進み，反応系が生成系に変わる．

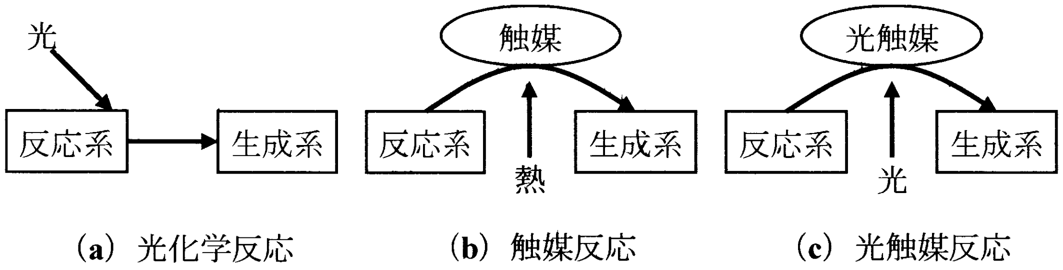



図 1-3　光化学反応，触媒反応，ならびに光触媒反応における光と触媒の役割 [1-11]

### 1-4.　光触媒による二酸化炭素改質反応

半導体光触媒反応の特色を以下に記す．

(1)　多段階のプロセスが 1 回の操作で進行する．

(2)　触媒の分離・再使用が容易である．

(3)　温度・圧力等の条件が温和であるうえ，厳密な調整を必要としない．

(4)　無限に存在する太陽エネルギーを有効利用することができ，それによる公害問題やエネルギー枯渇問題に影響を与えない．

このように光触媒反応は優れており，これらを生かすことにより，新たな光触媒反応系が開発される可能性を秘めている．

一方，欠点として，光エネルギーは取り扱いが難しく変換効率が悪いという問題点がある．また，酸化還元反応は同時に進行し，その片方のみを制御することが困難なことから，還元生成物から二酸化炭素への逆反応が生じるといった問題点も抱えている．これらを克服することが光化学還元の課題の一つである．

光触媒反応を用いた二酸化炭素の燃料種への改質は色々と報告されている [1-9), 1-12), 1-13), 1-14), 1-15), 1-16), 1-17), 1-18)]．しかしながら，光触媒反応には以下のような 3 点の問題がある．

① 実証例の再現性がないこと

② 改質性能が低いこと

③ ②に起因し，反応前後の化学種のマスバランスや改質メカニズムが未解明であること

これらの問題が解決されないと，光触媒を利用した二酸化炭素改質リアクターの実用化は不可能であり，ひいては炭素循環型システムの構築も難しい．また，屋外での紫外線強度は夏至の正午ごろで最大 $4mW/cm^2$ であり，晴れた日であれば，$3mW/cm^2$ 程が平均紫外線強度である．しかしながら，報告されている実験方法では水銀キセノンランプ（100W-500W）を光源に用いており，太陽光の光強度とはかなり違う光強度のため，実用化への転換が難しい．このことから，実用性がある条件において光触媒反応による二酸化炭素の燃料種への改質を行い，改質性能の向上や反応前後の化学種のマスバランスおよび改質メカニズムの解明を図らなければならない．

**1-5.　研究内容**

本研究では光触媒に二酸化チタン（$TiO_2$）を使用した．その理由は，1. クリーンエネルギー，2. 半永久的に使用可能，3. 光さえあれば場所を選ばない，4. 安全に使用できるといった特徴を有するからである．また，光源には太陽光の平均紫外線強度に近い 15W のブラックライト（東芝　FL-15BLB，平均紫外線強度：$2.5\text{-}3.0mW/cm^2$）を用いた．$TiO_2$ は，ゾルーゲル・ディップコーティング法により，基板上に薄膜として固定化した．薄膜化する理由は，粉末のまま使用した場合，反応後に光触媒粉末と反応物（生成物）を分離することが非常に困難になるからである．実験装置は，アクリルパイプ，テフロンパイプ，コーティング済み光触媒銅管，石英ガラス，UV ランプからなるバッチ式・円柱型光触媒リアクターを用いた．その中に 101kPa，293K の（$CO_2$+$H_2O$）混合気を封入した後，紫外線（中心波長 352nm）を照射し，酸化還元反応により，水を分解し，$CO_2$ を燃料種へ改質した．その反応生成物の測定には切換え型ガスクロマトグラフを用いた．燃料種の主成分は CO，$CH_4$ であり，$C_2H_4$，$C_2H_6$ 等も生成する．前年度までの研究成果 [1-19), 1-20)] として，光触媒薄膜作製条件である①コーティング回数増加[回]，②焼成時間変化[s]，③$TiO_2$ 粉末混入[wt%]の 3 つのパラメーターを検討したところ，

①SEM，EDX の結果から，コーティング回数の増加に伴い薄膜表面の凹凸が増大し，$TiO_2$ 量も増加することが認められた．触媒表面積の増大に伴う反応場や反応に寄与する正孔－電子の増加が得られ，燃料種生成量は増加した．
（平均生成速度[ppmV/hour]；1→3 回：29%，1→7 回：80%，1→11 回：139%と，それぞれ増加）

②焼成時間を延長させたところ，SEM，EDX では顕著な差異は確認できず，AFM では表面粗さ，表面積の増大が認められた．このことに起因して，焼成時間の変化に伴い燃

料種生成比が変化した．また高濃度生成のためには，コーティング回数に応じて焼成時間を調整する必要があることも分かった．

（コーティング回数：11 回，燃料種別平均生成速度[ppmV/hour]比（$CO/CH_4$），60s：2.79，300s：6.77，540s：8.00 とそれぞれ条件に応じて変化）

（コーティング回数毎の最適焼成時間；3 回：300s，7 回：420s，11 回：540s）

③$TiO_2$ 粉末混入により薄膜上に粉末が凝集化したが，$TiO_2$ 粉末混入量の違いによる表面粗さ，表面積の顕著な差異は認められなかった．$TiO_2$ 粉末混入量：1 wt%，コーティング回数：3 回において 0wt%，11 回に匹敵する改質性能が得られ，$TiO_2$ 粉末混入の効果が示された．

（平均生成速度[ppmV/hour]比；（1wt%，3 回）/（0wt%，11 回），60s：1.01，300s：1.43 とそれぞれ 1 以上を取り，0wt%，11 回に匹敵および上回る）

以上をそれぞれのパラメーターについて得た．

## 1-6.　研究目的

本研究では $CO_2$ の再利用を目的として，$CO_2$ 改質で得られる生成物の目標濃度を，CO は 125,000 ppmV（12.5vol%），$CH_4$ は 53,000 ppmV（5.3vol%）と，それぞれ燃焼下限濃度に設定した．そして，次なる課題である反応前後の化学種のマスバランスおよび改質メカニズムの解明を図ることで反応の「からくり」を解明し，より改質反応向上にフィードバックすることを目指した．

前年度までの研究成果において改質実験で得られた最高改質濃度は，約 30,000 ppmV（全燃料種生成濃度）である．この濃度は，既往研究の成果と比較して飛躍的な成果と評価できる．しかしながら，目標濃度には未だ到達していない．そこで本研究では，次の 3 つのテーマから目標到達を目指した．

①：光触媒薄膜能力向上

薄膜作製基本条件と位置づけるコーティング回数（$N$），焼成時間（$FD$），焼成温度（$FT$），$TiO_2$ 粉末混入量（$R$）の中で，これまで検討していなかった焼成温度（$FT$）について調査する．次に，光触媒薄膜の改質性能を向上させるために，何件かの成果が報告[1-13), 1-14), 1-16), 1-17)]されている金属担持について，薄膜への担持方法の検討とその性能評価を行う．

②：反応性向上要素追求

光触媒単体のみの性能向上では，前述したように，改質物質を酸化し，$CO_2$ を生成する逆反応による反応平衡に達してしまう．本研究ではチュービングポンプや脱酸素剤を用いて反応の非平衡化方法の検討を行う．

③：ハイブリッドシステム設計

光触媒単体による $CO_2$ 改質では，目標到達に向けて，改質性能が低いだけでなく，反応に長時間要するという問題点がある．本研究では，燃料種濃縮のために気体分離膜を用い

て，$CO_2$ 再利用に向けた濃縮条件の検討を行う．

以上の 3 点を本研究の今年度の具体的なテーマとし，調査，比較検討することで，光触媒薄膜による非平衡 $CO_2$ 改質方法と再利用のための気体分離膜を用いた濃縮条件を確立することが本研究の目的である．さらに①と②の方法を確立することで次のステップである，長期実験による反応平衡とマスバランスの確認が，さらには③と組み合わせることで光触媒と気体分離膜による「光触媒ハイブリッドシステム」構築に繋げることができると考える．前述の手法を確立させれば，$CO_2$ を削減かつエネルギー利用し，資源の枯渇を防止することが提案でき，最終目標である $CO_2$ の回収，$CO_2$ の改質，燃料種の生成，燃料種の利用を繰り返す「炭素循環サイクル」の構築に近づけることができると考える．

# 第 2 章　光触媒の歴史，現在，将来

**2-1.**　はじめに

**2-2.**　光触媒の歴史

**2-3.**　光触媒の用途

**2-4.**　光触媒の課題と解決法

**2-5.**　光触媒のエネルギー変換～人工光合成

## 2-1. はじめに

本章では，本研究のように $CO_2$ 改質だけでなく様々な用途に用いられている光触媒について，その歴史，各種用途[2-1]，光触媒の抱える問題[2-2]，ならびに本研究とも密接にリンクし，これからの技術である光触媒のエネルギー変換[12), 2-3]等について紹介する．

## 2-2. 光触媒の歴史

光化学反応の歴史は長く，工業化の例も少なくない．光による触媒作用は気相での HCl 合成で発見されたが，これは電池による起電力の発見と同じ 19 世紀初頭であった．この反応機構の詳細な解析で Grotthus が光化学の第一法則を見出したのは 1818 年であり，これは Stark，Einstein がそれぞれ独立に第二法則（光化学当量の法則）を見出す 90 年も前であった．量子化学の誕生で光に対する理解が深まり，1922 年には Frank-Condon の原理が発見された．光化学では $O_3$ **生成**，$N_2O$ の光解離などが見出されたが，いずれも気相均一系の反応であり，ZnO の光触媒による $N_2O$ の分解が見出されたのは 1971 年であった．ZnO の光半導体特性の研究が本格化したのは 1865 年頃からであったが，現在光触媒として注目される $TiO_2$ の工業生産が開始されたのは 1917 年，$TiO_2$（ルチル型）の生産は 1940 年である．

日本における光触媒研究の始まりは，化学同人「化学増刊」第 20 号「光化学とその応用」（1965 年）に掲載された時である．タイトルは「光触媒作用の速度と機構」で，著者は東京大学薬学部管孝男教授である．この総説は日本だけでなく，おそらく世界で最初の総説であると紹介されている[1-11]．ここでは，固体光触媒として金属酸化物（ZnO，$TiO_2$，NiO，$Cu_2O$），金属硫化物（ZnS，CdS，HgS），ならびに金属セレン化物（CdSe），さらには吸着，脱離，酸化，水素化，水素同位体交換についても解説されている．

しかしながら，これらの光触媒機能が注目されたのは ZnO よりもはるかに遅く，光触媒研究の発端とされる 1972 年の本多・藤嶋による光電極反応を用いた水分解の発表[1-15), 2-4]以降である．本多・藤島効果は 1969 年に「工業化学雑誌」に発表されたが，注目はされなかった．1972 年に「Nature」に発表されると大きな反響があった．その原因の一つは 1973 年に始まったオイルショックである．世の中は石油の代替エネルギーを探し始めたのである．当時，石油の代替エネルギーとして太陽エネルギーが注目を浴びていたが，光エネルギーは保存できないという難点を抱えていた．そこで，光を用いて水を分解して水素を生成すれば，水素は貯蔵ができ，燃焼しても水になるだけのクリーンエネルギーである．水を光分解できる方法としてこの，本多・藤島効果が注目された．

その後，現在に至るまで，いくつかの重要な発見があり，1990 年以降は本格的な実用化研究も平行して進められるようになっている．例えば，$TiO_2$ 粉末を用いた水の直接光分解が 1970 年代後半に発表[2-5), 2-6]され，1984 年には $N_2O$ の光分解[2-7]，さらに 1992 年には抗菌・セルフクリーニング作用の発表[2-8]があり，1997 年には光誘起親水性の発表[2-9]があって研究が一層加速されることになった．また，Graetzel による高効率の色素増感湿式太陽電池の発表[2-10]も $TiO_2$ の領域を拡大するものとして注目された．現在も，化石燃料から脱却

する代替エネルギーとして燃料電池が注目を浴びている．燃料電池は燃料として水素が必要であるが，現在その多くは化石燃料を改質して製造されており，二酸化炭素の発生を伴う．2005 年東京理科大学の大川助教授らは，窒化物半導体の光触媒機能によって水からの水素発生に成功したことが報告されている[2-11]．また，2006 年，同大学の工藤昭彦教授は光触媒と可視光を用いて水の光分解で従来の 10 倍に高めることができたと報告している[2-12]．この報告では，2 種類組み合わせた光触媒と可視光を使って水を水素と酸素に完全分解する手法で，水素の発生量を従来の 10 倍に高めることに成功した．組み合わせた 2 つの光触媒はバナジシン酸ビスマスとロジウムを混ぜたチタン酸ストロンチウム．チタン酸ストロンチウムの表面にはルテニウムを付着させている．少量の鉄を混ぜた水の中に，この 2 つの光触媒を入れて可視光を当てる方法で光源（波長 520nm）$1m^2$ 当たり，180ml/h の水素生成があった．以下に重要な歴史的事項を表 2-1，図 2-1 に示す．

表 2-1　光電気化学および光触媒の歴史[2-13),2-14),2-15]

| 年 | |
|---|---|
| 1818 | T.von Grotthus，光化学第一法則（Grotthus-Draper の法則） |
| 1839 | E.Becquerel が太陽光を用いた光起電力の発見，光化学電池 |
| 1865－70 | 光化学研究の進展，半導体（ZnO）電極，色素増感反応の研究など |
| 1908 | J.Stark，光化学第二法則（光化学当量の法則） |
| 1916 | ノルウェーで酸化チタンの世界初の工業化 |
| 1917 | 米 Titanium Pigment 社が製造開始 |
| 1927 | A.Einstein，光量子説，光エネルギーと波長の関係を解明 |
| 1940 | ルチル型酸化チタンの生産を開始 |
| 1969 | S.Teichner 等が各種炭化水素の $TiO_2$ 触媒，光酸化を発表 |
| 1971 | ZnO 触媒による $N_2O$ の光分解を発表 |
| 1971 | H.Gerischer が ZnO 上の光電流，光起電力，色素増感，光触媒作用を研究 |
| 1972 | 藤嶋・本多の酸化チタン光電極による水の分解を報告 |
| 1977 | A.J.Bard が光触媒を用いたシアン化合物の分解，光 Kolbe 反応を発見 |
| 1977 | J.M.Lehn が $Ru_3Cl_2$ 錯体を用いた水の光分解，水素生成を確認 |
| 1980 | 堂免・田丸等，S.Sato，J.M.White 等，J.M.Lehn がそれぞれ不均一系光触媒による水の完全光分解を発表 |
| 1980 | 坂田・川合の有機物含有水溶液からの光水素発生の発表 |
| 1983 | 大谷等が光触媒を用いた環状アミンの合成法を発表 |
| 1984 | 安保等が $TiO_2$ を用いた $N_2O$ の光分解を発表 |
| 1986 | $TiO_2$ 光触媒を用いた空気浄化効果を発表 |

| | |
|---|---|
| 1986 | 堂免等が層状光触媒による水の完全分解を報告 |
| 1991 | M.Graetzel が湿式色素増感太陽電池を発表 |
| 1992 | 酸化チタン光触媒国際会議，第一回，カナダ |
| 1994 | 光触媒タイルを上市，東陶機器 |
| 1995 | 高速道路トンネル照明に光触媒を採用 |
| 1997 | 東陶機器，橋本・藤嶋等が光誘起親水化機能の発表 |
| 1997 | 光触媒作用による超親水，超撥水性技術を開発，防汚効果 |
| 2000 | 光触媒製品フォーラム，光触媒製品技術協議会の設立 |
| 2001 | 工藤等が水の直接光分解で高効率触媒の発表 |
| 2001 | 可視光応答型 N-ドープ $TiO_2$ の発表 |
| 2001 | 人工光合成モデルの水の完全可視光分解システム |
| 2002 | 堂免等がオキシナイトライド，オキシサルファイド型光触媒の発表 |

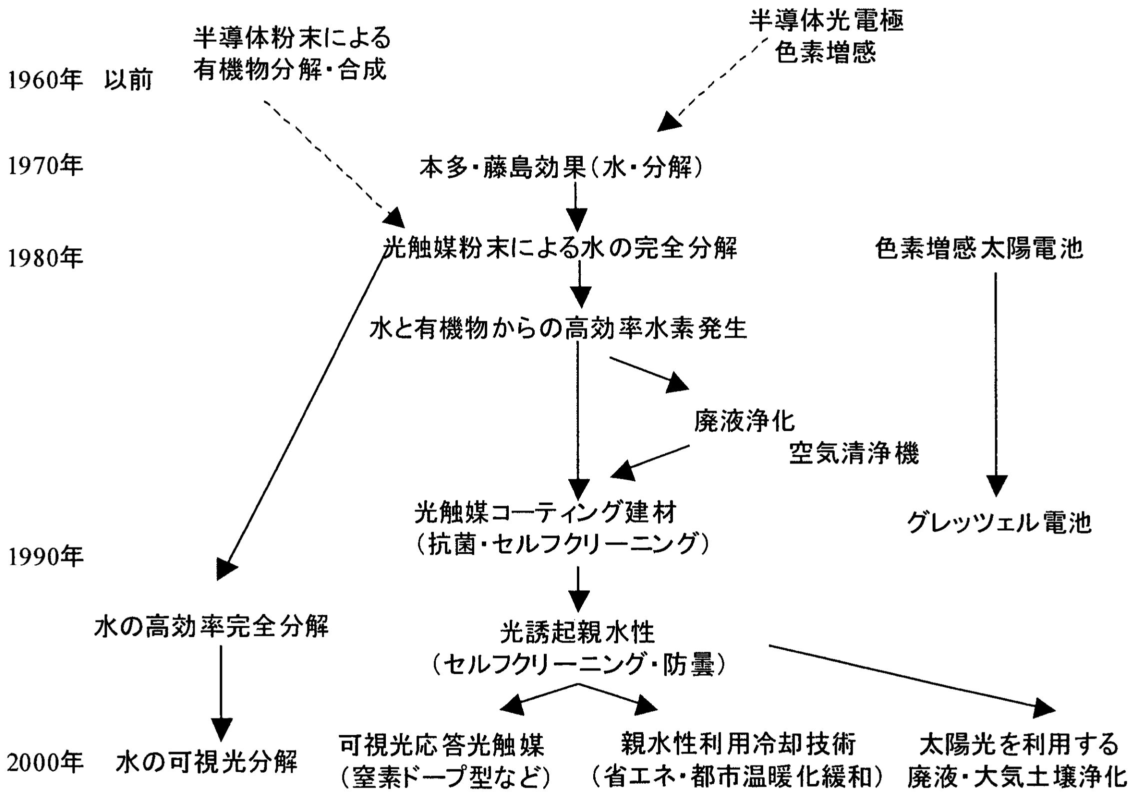



図 2-1　光触媒開発の歴史 [2-16]

## 2-3. 光触媒の用途

現在，光触媒は研究レベルではなく多方面への実用が進められている．これらを大きく分けると，防汚，大気浄化，水質浄化，脱臭・排ガス処理，曇り止め，それに測定装置への応用があり，これらについて紹介する．なお，光触媒技術の中心は日本ではあるが，近年では韓国，中国，台湾を始めアジアの各地区，アメリカやヨーロッパ等世界でも注目されるようになっている．

1. 防汚

光触媒を用いると汚れを分解することができるため，セルフクリーニングの材料を作ることができる．特に，少しずつ付着してくる油汚れやタバコのヤニなどに対して効果が期待できる．このことを利用して屋外の建材，外壁，窓ガラス等に光触媒をコーティングすることによって，様々な製品のセルフクリーニング化が進められている．家の中のカーテンや壁紙として応用が始まっており，またブラインドの羽根に酸化チタンを透明にコーティングすることでタバコのにおいが取れ，羽根が汚れないという製品が実際に市販されている．家の外では，例えばタイルやアルミ建材，あるいは窓ガラスに酸化チタンがコーティングされている．また光触媒塗料が上市されている．

2. 大気浄化

大気汚染物質として問題となっている自動車から排出される窒素酸化物，硫黄酸化物を光触媒によって分解し，硝酸や硫酸に酸化することが可能で光触媒による大気浄化製品として大気浄化用ブロックや塗料などが製品化されている．

3. 水質浄化

光触媒を用いた水処理については，長い間，研究が続けられてきた．浄水処理は比較的容易であるが，廃水処理が脱臭なのに比べ，対象物質の濃度が高いため，光量を多くする必要があり，光源の選定や配置などのシステムデザインが非常に重要となる．廃水が黒く着色している場合は光が透過しないため，微生物処理等との併用が検討されている．また光触媒とオゾンや過酸化水素等を併用して，処理速度を上げることも行われている．現在，ガラス器，藻や水ごけの繁殖を抑制する水槽，水が腐りにくく，花を長持ちさせる花瓶等が市販されている．また，光触媒を用いた 24 時間風呂も既に実用化されている．他には，浄水器や廃水処理装置，飲料水等の浄化・殺菌処理，超純水製造装置，染色廃水の脱色システム，簡易型浄水器，雨水浄化装置，メッキ廃液に含まれるシアン化合物の分解装置，ならびに環境ホルモン等で汚染された河川の浄化システム等の開発が進められている．さらに，地下水を汚染している有機溶剤を一旦気相に移して光触媒で分解する装置も市販されている．

4. 脱臭，排ガス処理

脱臭は光触媒の応用分野の中でも最も行いやすく，製品化も進んでいる．脱臭では微量の物質を処理すれば良いため，光の量も少なくて済む．人間の鼻の感度は高く，微量の物質でも直ぐ臭いと感じる．たばこ臭の成分であるアセトアルデヒドの閾値（しきいち），す

わなち，臭いと感じる限界点は 1.5μg/l と極めて低濃度である．従って，アセトアルデヒドが臭わなくなる閾値以下に処理するのに必要な分子数が少ないため，光触媒に必要な光子数も少なくて済み，水銀ランプのような強力な光ではなくても太陽光で十分脱臭が可能である．また，蛍光灯の光は太陽光の 1/1000 程度の強度であるが，糞尿臭のスカトールの閾値はアセトアルデヒドの 1/1000 程度であるため，そのような極微量のものも蛍光灯の光で十分，処理可能である．現在，空気清浄機が各社から販売されており，最近では車載用も開発され，エアコンにも採用されている．前述の室内中空気清浄機以外にも冷蔵庫の中の空気を殺菌できるように，小さな光触媒系が入っている製品が出ている．光触媒製品の中では，この分野の販売額が最も大きいと見られている．また，悪臭だけでなく，畳や建材等から放出される防虫剤，防ダニ剤として，またホルマリン等シックハウス症候群対策や院内感染防止対策用として，光触媒を付けた照明器具や人工観葉物，造花，障子紙等が既に発売されており，カーテンやブラインド，壁紙，襖，生ごみ処理機用脱臭装置等も開発されている．さらに，植物を成熟させるエチレンガスを光触媒で分解して穀物等の長期保存を可能とする装置が製品化されており，焼却場から排出されるダイオキシンを分解・無害化する装置も開発されている．

5.　曇り止め（親水効果）

光触媒には親水性があるので光触媒をコーティングした表面では，曇りのメカニズムである空気中の水分が細かな水滴となって表面に付着するのではなく，その親水性によって水滴同士がくっつきあって薄膜を形成するので曇ることはない．これを利用して曇らない鏡や窓ガラス，ヘルメットカバー等の開発が進められている．自動車関係のあるメーカーでは，新車の 70-80%に光触媒を用いた，見やすいサイドミラーが使用されている．しかしながら，フロントガラスには，水の膜厚が風圧によって変化し，像がゆがんで見えるために，使用は困難である．

6.　測定装置への応用

水質汚染を測る指標として，水中の有機化合物の炭素の量である全有機炭素 TOC（Total Organic Carbon）がある．この TOC は，重クロム酸カリウムのような強力な酸化剤を使って試料中の有機化合物を分解して二酸化炭素に変換して処理前後の二酸化炭素の変化量を測定することで，有機化合物量の測定を行っている．この酸化分解処理に酸化剤を用いるかわりに光触媒を利用する TOC 装置が市販されている．この装置は，重クロム酸カリウムのような取り扱いや廃棄処理の難しい重金属を含む酸化剤の試薬が不要で，反応させるために加熱を必要としない，といったメリットがある．

このように，現在光触媒の製品化が続々と進められており，現在の市場規模は 400 億円程度と見積もられ，2010 年には 3000 億円を超すとも報告されている [2-17]．また，諸外国においても活発な動きがみられ、特に ISO 化の問題を中心に，ヨーロッパを含めて議論が盛

んになっている．さらに光触媒は子供から老人まで誰でも安全に使用することができ，光さえあればどこでも使用可能である．そして，先進国，開発途上国を問わず，世界中どこでも利用できるが，特にエネルギー事情の悪い開発途上国に最適の技術と考えられている．そのため，日本だけでなく，世界各国での普及が見込まれるとともに，本研究のような光触媒の新たな開発用途が期待されて，今後巨大な市場に成長する可能性もあると考える．

## 2-4.　光触媒の課題と解決法

先述のように前途洋々に思われる光触媒であるが表 2-2 に示すような問題を抱え，現在それらについても解決法が模索されている．

表 2-2　光触媒の問題と解決法

| 現象 | 原因 | 解決法 |
|---|---|---|
| 反応速度が遅い<br>遅効性<br>効率が悪い | 表面反応<br>再結合による生成電子・正孔の消滅<br>吸着性が少ない | 比表面積の拡大<br>吸着材の併用（ハイブリッド）<br>酸化・還元サイトの分離 |
| 特定物質だけの処理ができない<br>選択性が少ない | OH ラジカルの活性酸素が関与しているため<br>反応の選択性がない | ハイブリッド化により<br>特殊用途の選択性可能 |
| 汚染物質の分解速度が次第に低下する<br>長期化により性能低下 | 反応生成物が<br>表面に残留する | 水質浄化<br>セルフクリーニング性の向上<br>ハイブリッド化 |
| 固定化の材料（バインダー）の選択が難しい | 樹脂，固定化接着剤の劣化 | 固定化技術による解決<br>（4-4 節に詳細） |
| 光がないと機能しない | 暗所では機能しない | 人工照明（UV ランプ）<br>蓄光顔料<br>光ファイバーの導入 |

## 2-5.　光触媒のエネルギー変換～人工光合成～

宇宙に存在するメタン・アンモニア・水素や水等が，宇宙塵として存在するグラファイト（黒鉛）を触媒として太陽光により光触媒作用をうけてアミノ酸が生じる．それが原始の海に解けてペプチドとなり，進化して地球上で生命が誕生したという説がある．このようにして発生した植物は，太陽光により水と二酸化炭素から光合成を行うようになって繁殖し，それが何億年かを経て石油や石炭などの化石燃料に代わっていった．現在我々の生活はこれら化石燃料によって支えられているが，遠からずこれらの資源が枯渇すると考えられる．従って，これらに代わるエネルギー源を考える時，やはり太陽光の利用が最も効

果的である．エネルギー源として，太陽光の利用という点から大きく分けると 3 つの方法がある．

(1) 太陽熱を直接利用する
(2) 太陽光を直接電気に変換して用いる
(3) 光触媒によって太陽光を化学エネルギーとして用いる

ここで触媒という立場から光触媒について考える．われわれの身近で太陽光による光触媒作用が行われているのは，植物による炭酸同化作用－光合成である．すなわち，植物中に存在する葉緑体（光触媒）によって，$CO_2$ と $H_2O$ より炭水化物が合成される．

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{光} \frac{1}{6}(C_6 + H_{12} + O_6) + O_2 \text{-479kJ/mol} \qquad (2\text{-}1)$$

この時に 479kJ/mol の太陽エネルギーが有機物のエネルギーに変換され貯えられたことになる．その仕組みは複雑であり，多くの人々により，研究が行われている．完結に言えば，太陽光の光粒子（正確には光量子）が，特別な構造をもった葉緑体中にある電子をエネルギーの高い電子（励起電子）に変え，その励起電子のエネルギーを用いて $H_2O$ を分解する．$H_2O$ の分解で生じた O 原子は $O_2$ として大気中に放出され，一方生じた $H^+$ は種々の過程を経て大気中の $CO_2$ を炭水化物と $H_2O$ に還元する（図 2-2 参照）．これらは植物が自然界にて行っていることで，これと同じプロセスを人工で行うことはまだできないが，自然界に倣って，最初の段階として水を光触媒により分解して $O_2$ と $H_2$ にし，その $H_2$ をエネルギー源として利用する研究が進められている．太陽光によって，地球上に無限にある水を分解して $H_2$ を取り出し，それを燃やしても再び $H_2O$ に戻すことによってクリーンなエネルギーが得られる．すなわち，太陽光という光エネルギーを $H_2$ ガスという形で化学エネルギーに変換貯蔵することができる．一方，本研究の反応系は，植物のように炭水化物を作るまでいかなくても，植物の有する光合成機能を模倣して $CO_2$ を還元するので，人工光合成と呼ばれている．光触媒は，図 2-3 に示すような小さな人工光合成システムとなっている．幾つかの報告例では，半導体光触媒粉末に $H_2O$ に顕濁させ，$CO_2$ を流通しながら光照射すると，HCOOH，$CH_3OH$，$CH_4$ が微量ながら生成するとされている [1-9), 1-12), 1-13), 1-14) 1-15), 1-16), 1-17)]
しかしながら，$CO_2$ の還元生成物は，光触媒材料の種類，報告者によって異なっている．また，金属電極を用いた電気化学的な $CO_2$ の還元が活発に研究され，金属の種類により生成物および還元効率が大きく変化することが明らかになっている．このようなことから人工光合成の抱える課題としては，次の 2 点が挙げられる．

(1) 還元生成物の分布が制御できない
(2) またその生成量も微量である．

この上記 2 点の原因としては，第 3 章にて説明する反応に寄与しなければならない電子－正孔の再結合，$H_2O$ から生じた $H^+$ がもう一度 $CO_2$ と反応する必要があること，ならびに本

研究の最大の課題である光触媒の強い酸化力によって生成物が再酸化してしまうことが考えられている．もしこのような変換プロセスが能率よく進行すれば，資源やエネルギー問題の解決に極めて重要な役割を果たすことは間違いないと言える．

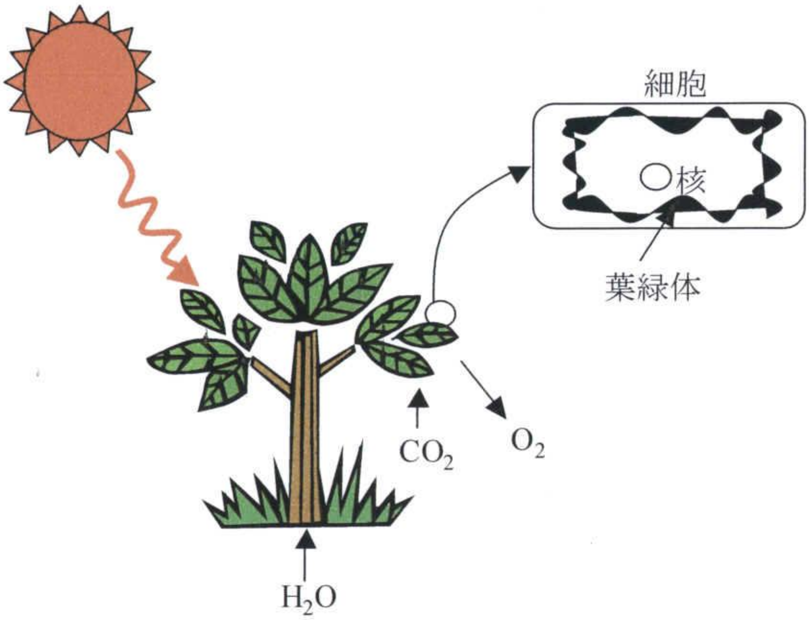



図 2-2　光合成のメカニズムモデル

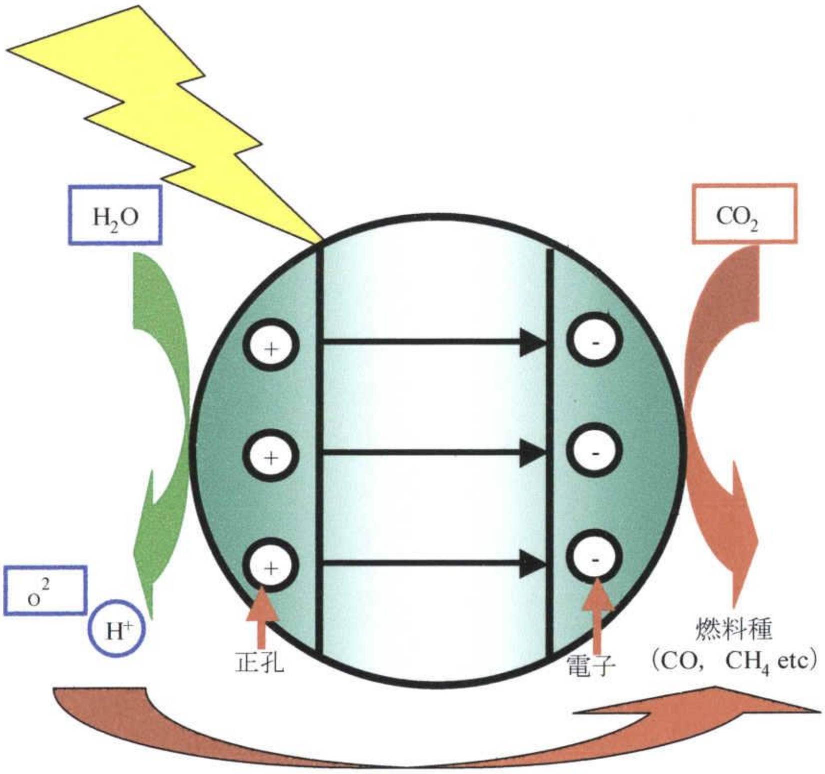



図 2-3　人工光合成モデル

# 第 3 章　光触媒のメカニズム

**3-1.**　光触媒について

**3-2.**　光触媒の特徴

**3-3.**　光とは

**3-4.**　光の吸収

**3-5.**　電子・正孔の生成

**3-6.**　触媒について

**3-7.**　半導体とバンド構造

**3-8.**　**n** 型半導体と **p** 型半導体

**3-9.**　フェルミ準位

**3-10.**　半導体と金属の接触

**3-11.**　量子サイズ効果

**3-12.**　光触媒反応

**3-13.**　光触媒の評価

**3-14.**　吸着

**3-15.**　微粒子効果

**3-16.**　金属担持効果

**3-16-1.**　電気化学作用

**3-16-2.**　触媒化学作用

**3-17.**　反応速度と光強度

### 3-1. 光触媒について

光触媒[1-11), 3-1), 3-2), 3-3)]によって起こる化学反応では，表面にコーティングした酸化チタン等の光触媒に有機化合物が接触し，そこに光が当たることにより，有機化合物に含まれる全部の炭素がすべて二酸化炭素になるまで酸化分解される．また，光触媒反応により表面が親水的になる．この化学反応が起こるゆえに，光触媒は前述した種々の用途に利用できる．

こうした光触媒が持つ機能は，太陽光，すなわち紫外線の役割が大きく，光触媒の触媒作用により反応が加速化される．最も簡単な光化学反応を化学式で表すと，

$$A + h\nu \rightarrow A^* \quad (3\text{-}1)$$

$$A^* \rightarrow P \quad (3\text{-}2)$$

となる．ここで A は光を吸収する物質，$h\nu$は光のエネルギー，$A^*$は A の光励起状態，P は反応生成物である．A が光によって変化し，P になる反応である．この時，A が光吸収せずに他の物質 C が光励起こして起こる反応,

$$C + h\nu \rightarrow C^* \quad (3\text{-}3)$$

$$A + C^* \rightarrow P + C \quad (3\text{-}4)$$

が起こるとすると, C はあたかも触媒のような役割をすることになるので光触媒と呼ばれる．

見かけ上，光触媒のように見えても光によって通常の触媒（以下，熱触媒と呼ぶ）ができる次のような反応もあり得る．

$$C + h\nu \rightarrow C^* \rightarrow C' \quad (3\text{-}5)$$

$$A + C' \rightarrow P + C' \quad (3\text{-}6)$$

ここで C'は熱触媒である. C'の寿命が長ければ光照射を止めても反応が継続するので熱触媒が生成していることが分かるが，寿命が短い場合には式（3.3），式（3.4）の場合と区別ができない．従ってこのような場合も光触媒と呼ばれる．

また，光によって励起状態になり，そのエネルギーを他に与えることができる物質は光触媒になり得る．典型的な光触媒は半導体であり，$TiO_2$ のような金属酸化物半導体が多く用いられている．半導体はそのバンドギャップエネルギー以上の光を吸収すると，価電子帯の電子が伝導帯に励起こされ，価電子帯には正孔ができる．この電子と正孔が反応を起こす．半導体上の光触媒反応のような固体上の光触媒反応は光触媒と反応物質との相（phase）が異なるので，熱触媒反応の例にならい，不均一系光触媒反応と呼ばれる．

分子，原子あるいはイオンも光触媒となる．色の付いた金属錯体は光触媒になるものが多い. 原子による光触媒反応としては水銀増感反応がある．これらの光触媒による反応は，通常光触媒と反応物質が同じ相になるので，均一系光触媒反応と呼ばれる．

光によって熱触媒が生じる例として，金属カルボニル錯体の光分解がある．光脱カルボニルによって配位不飽和な反応中間体ができ，これが熱触媒として働く．

### 3-2. 光触媒の特徴

光触媒反応ではまず酸化還元反応が起こる．条件よってはさらに別の反応が続いて進行することもあるが，最初が酸化還反応であることに変わりはない．化学の教科書等で酸化剤，還元剤と紹介されている過マンガン酸カリウム（酸化剤）や水素化ホウ素ナトリウム（還元剤）を使用すると，後にマンガンイオン（酸化マンガン）やホウ酸ナトリウムがそれぞれ残る．これら副生物に特に害があるわけではないが，化学物質を合成する場合にはせっかく合成した物質と副生物を分離しなければならない．また物質を分解するような装置の場合では，たまった副生物を取り除く必要がある．しかしながら，光触媒反応では酸化還元反応が起こっても何も残らない．その原因は光が酸化剤，還元剤のような働きをするからである．酸化・還元のいずれも起こさない同様の反応系として電解反応がある．電解反応では，電流を流すために必ず電解質と呼ばれるイオン種を溶液に加えておく必要がある．光触媒ではこの電解質も必要ではない．このように副生物や余計な添加物を必要としないことを「クリーン」であるといい，光触媒反応は非常にクリーンな反応系である．また，光触媒を化学反応プロセスの観点から見ると，その特徴として，次の 5 点が挙げられる．①常温・常圧の温和な条件で反応が進行するので反応装置が簡単であり，分解反応だけでなく比較的不安定な物質を合成することもできる．②光触媒反応は水があっても反応し，場合によっては水が存在する場合に加速される．このため有機溶媒を使わずに水中で反応させることも可能である．③光触媒反応は酸化剤や還元剤を使わない酸化還元反応なので，余分な副生物がない．また，単なる酸化や還元だけでなく酸化と還元を複合化できる．④原理的には光触媒は繰り返して使用ができる．⑤光の照射を止めれば反応はただちに停止するので安全である．

### 3-3. 光とは

光は波動性と粒子性（質量のない粒子）の二つの性質を持つ電磁波の一種である．電磁波は進行方向に直角で，互いに垂直な二つの平面内を正弦波的に振動する電場と磁場が空間を伝わる現象である．光の伝播，反射，干渉等は波動性で理解でき，光の吸収や放射についてはエネルギーをもつ粒子（光量子：Photon）の流れとして説明することができる．光は波長$\lambda$（または波数$\bar{\nu}$ ：波長の逆数）や周波数によって性質が異なるので，各波長域について名称が与えられている．例えば，図 3-1 に波長の違いによる光の種類を示す．ここに示すように，可視光は波長$\lambda$の光であり，人体に有害な目に見えない UV（Ultra violet）と呼ばれる紫外線は可視光よりも短い波長$\lambda$＝10-400 nm を有する．また，光のエネルギー$E$は次式で表される．

$$E = h\nu = {hc}/{\lambda} \tag{3-7}$$

ここで，$\nu$は周波数（[$s^{-1}$]），$\lambda$は波長[nm]，$c$ は光速（2.99792458×$10^8$ m/s ），$h$ はプランク定数（6.6262×$10^{-34}$ J・s ）である．式（3-7）の関係から分かるように，$h$ は一定であ

るため，光のエネルギー$E$ は周波数$\nu$に比例する．また，波長に反比例するため，波長が大きい（長いほどエネルギーは小さく，小さい（短い）ほどエネルギーは大きくなる．現在地球表面に 1 年間で到達する光のエネルギーは，人間が現在使っている石油，石炭等の化石エネルギーの 1 万倍以上ある．地球上の植物はその光合成機能によって大気中の $CO_2$ をでんぷんや糖類に変え，酸素を放出しているが，使っている太陽の量はわずかである．今後，植物だけでなく人間も太陽光エネルギーを有効に使うことが必要であり，光触媒はその役割の一旦を担うことができる．

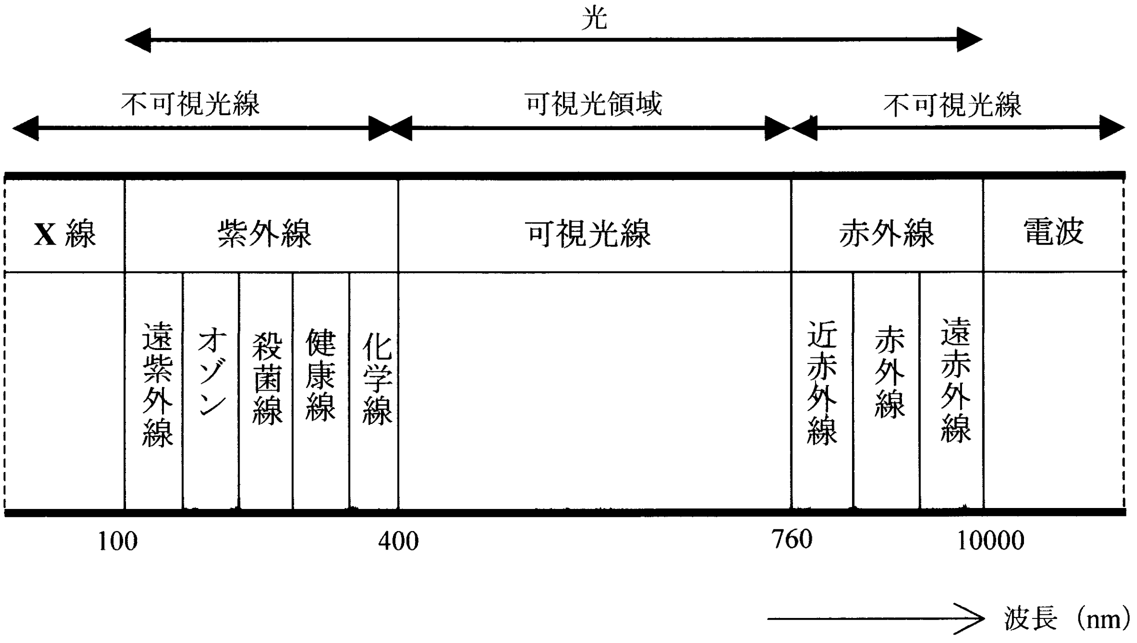



図 3-1　光の波長と種類

### 3-4.　光の吸収

分子に光を照射すると，その光を吸収してエネルギーが増加する．分子は，光を吸収する前にはその分子としては最も安定な電子配置の状態をとっており，エネルギー的には最も低い状態にある．この状態を分子の基底状態（Ground state）と言う．基底状態 $E_1$ にある分子が光エネルギーを吸収して高いエネルギー状態である励起状態（Excited state）$E_2$ に移ることを励起（Excitation）と呼ぶ．一般に，励起状態は基底状態に比べ，反応性が高い状態である．ここでエネルギーの高い状態への増加というのは光量子の増加を意味し，式(3-8)の関係で示される．

$$E_2 - E_1 = h\nu \tag{3-8}$$

ただし，分子が吸収する光エネルギーには，決まった重要な法則がある．原子や分子は任意の大きさのエネルギーを持つことができず，ある決まった離散的な値のエネルギーしか持つことができない．従って，図 3-2 に示すように基底状態 $E_1$ に存在している分子に式（3-8）を満たす周波数$\nu$の光を照射した場合にのみ，励起状態 $E_2$ に遷移する．これが光の吸収である．原子や分子の持つことのできるエネルギーの大きさ（エネルギー準位）は，

原子や分子の種類によって全て異なる．従って，原子や分子が吸収する光の周波数（波長）は各々固有の値となる．また，励起状態にある原子や分子は非常に不安定であるため，その後，安定な状態である基底状態に遷移する．この時，図 3-2 に示すような吸収と逆の過程が起こり，エネルギーを放出する．これを脱励起または失活と呼ぶ．放出されるエネルギーが光である場合，光ルミネセンス（蛍光，燐光）である．オフィスや家庭でよく使用される蛍光灯は，放電で発生した光（紫外光）が管の内部に塗られた蛍光物質を励起こし，その蛍光物質が基底状態に戻る時に発する可視光を利用している．また励起状態の物質の周りに別の分子等がある場合には，周りの分子に熱エネルギーを与えて自らは基底状態に戻ることもあり，これを無輻射失活と言う．発光や無輻射失活等の失活ではなく，励起した電子が別の物質に移ったり，励起した結果生じた基底状態の空きに別の物質から電子が移動することもある．電子の移動つまり酸化還元という化学反応であり，これを光化学反応と呼び，光触媒反応とはこの光化学反応の 1 つである．通常の条件下での光吸収では，光量子 1 個に対し励起分子 1 個が生成する．この励起分子は前述のように失活して基底状態に戻ったり，反応して生成物の分子やラジカルなどの活性種を与えることになる．後に詳述するが，この時吸収した光量子 1 個当たりに生じる反応生成物の分子数を量子効率といい，光反応における効率だけでなく，反応機構の議論においても重要な指標である．また励起分子が直接関与している過程を初期課程，励起分子から生じたラジカル等に誘起される後続過程を 2 次過程とそれぞれ言う．吸収光の失活がなく励起分子が全部反応生成物に変化すれば量子効率は 1 であるが，通常の反応系においては初期過程や 2 次過程の影響を受け，1 より小さい．

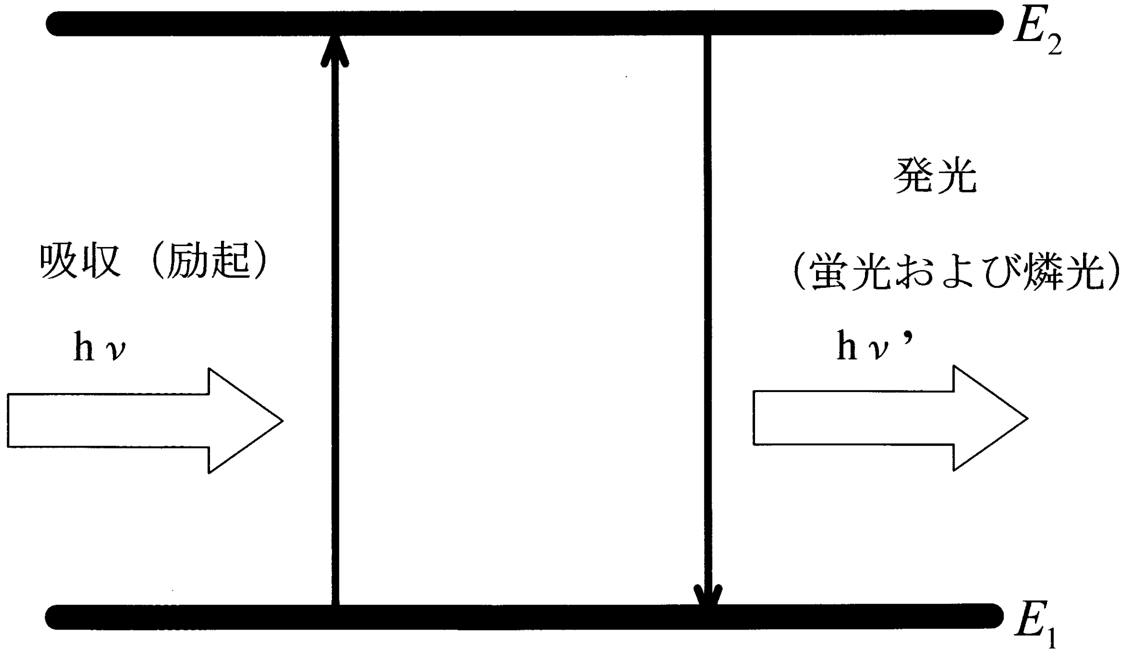



図 3-2　光の吸収によるエネルギー準位の変化

### 3-5.　電子・正孔の生成

基底状態の分子が光を吸収して，電子が高いエネルギー準位の分子軌道 MO（Molecular Orbital）に遷移すると，電子励起状態，あるいは光励起状態になる．電子の満ちた最高のエネルギー準位の MO つまり最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital：HOMO；価電子帯）から電子 1 個が上位の最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital：LUMO；伝導帯）へ遷移する．言い換えると，伝導帯（Conduction band）に電子が移動し，価電子帯（Valance band）には電子の穴ができる．これを正孔と呼ぶ．多くの有機化合物の分子は基底状態では電子のスピンは中和されているが，電子遷移の際，スピンの状態により各種の電子励起状態をとる．これを理解するためにスピンの多重度（Multiplicity）について考える．

電子のスピンの状態がどのようになっているかを表現するためにスピンの多重度という語を用い，多重度は $M=2S+1$ で定義している．S はスピン量子数の総和である．スピン量子数が+1/2 と-1/2 の電子が同一軌道内で対になっている分子では，スピン量子数の総和 S=（+1/2）+（-1/2）=0 であるから多重度は M=2s+1=1，+1/2，1/2，あるいは-1/2，-1/2 の対電子ではいずれも S=1 となり，多重度は M=2S+1=3 となる．多重度 M=1 の状態を一重項状態（Singlet state）といい S の記号で，M=3 の場合を三重項状態（Triplet state）とよび T の記号でそれぞれ示す．

基底状態が一重項である分子は最低の電子エネルギーを有し，この状態を $S_0$ で表す．$S_0$ 状態の分子の電子が HOMO から LUMO にスピンを変えずに遷移すると最低一重項励起状態（$S_1$）となる．さらにエネルギーの大きい光で励起され $S_1$ より高いエネルギー状態にスピンを変えずに遷移すると，高準位の一重項励起状態 $S_2$，$S_3$･･･を生じる．一重項状態からスピンを逆転して三重項励起状態（$T_1$）へ変化することがある．$S_1 \rightarrow T_1$ への電子遷移が起こる場合，一重項励起状態は相当する三重項励起状態（$S_1$ に対し $T_1$，$S_2$ に対し $T_2$）よりも電子反発が大きいために必ず高いエネルギー準位を保つ．これはフントの法則とよばれ $S_1 > T_1$：$S_2 > T_2$･･･である．

### 3-6.　触媒について

本研究では触媒として $TiO_2$ を用いることは第 1 章で既に述べたが，用いる理由，性質，ならびに特徴等については第 4 章にて詳述するため，ここでは省略する．

### 3-7.　半導体とバンド構造

原子が集合して固体結晶をつくると，個々の原子の電子軌道は無数の分子軌道となりバンドを形成する．図 3-3 に示すように，バンドにはエネルギーが低い方から順に価電子（充満）帯，禁制（禁止）帯，伝導帯，空帯がある．価電子帯は電子が充満しており，禁制帯に電子は入ることを許されない．また，伝導帯には電子が隙間を空けて入っており，空帯には電子が入っていない．金属等のように電気をよく通すものを金属といい，電気伝導性がある．伝導帯がなく，禁制帯の幅（バンドギャップ）が大きい酸化アルミニウム（アル

ミナ）や酸化ケイ素（シリカ），あるいは不純物を含まないダイヤモンド等のように電気をほとんど通さない物質を絶縁体と言う．価電子帯の電子は完全に詰まっていて身動きできないので電気伝導性がない．ケイ素やゲルマニウムのような単体，酸化チタンのような金属酸化物や，硫化カドミニウムのような金属硫化物の一部のように電気伝導性が導体と絶縁体の中間のものでバンドギャップの小さい物質は半導体といわれる．バンドギャップエネルギーが室温の熱エネルギー程度に小さいと，価電子帯の電子は熱励起こされて空帯に上がることができる．空帯に電子が入ると伝導帯になり電気伝導性が生じる．このような半導体を真性半導体と言う．従って真性半導体の電気抵抗は，金属とは逆に，温度が高いほど小さくなる．

電気が流れることは電気を帯びた何かが移動することであり，固体の電気伝導性の違いは，ほとんどの場合は固体の内部の電子（あるいは後で説明する「正孔」）の流れやすさによって決まる．この電子の流れやすさは，固体の内部の電子のエネルギー状態の違いによって説明できる．

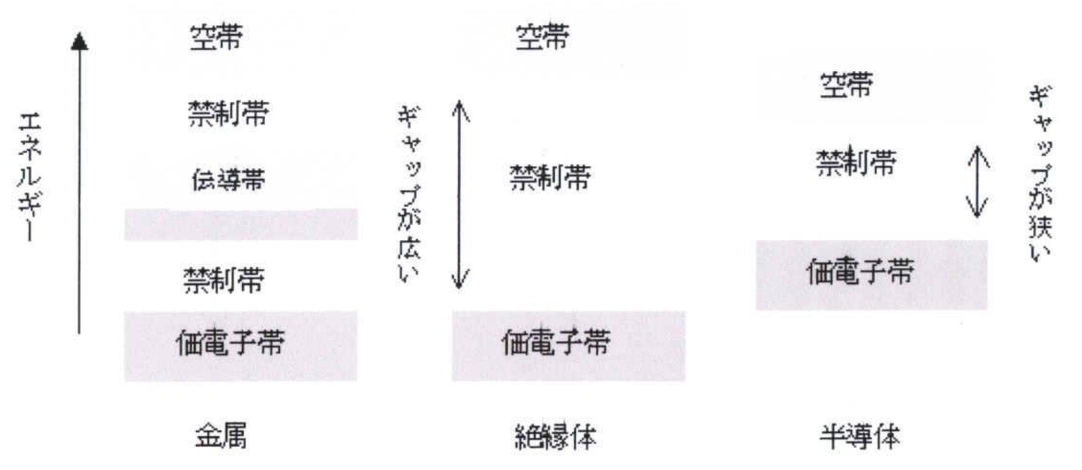



図3-3　金属・絶縁体・半導体のバンド構造

**3-8.**　n型半導体と**p**型半導体

真性半導体よりもバンドギャップエネルギーの大きい物質も，電子を非常に出しやすい原子（電子ドナー）あるいは電子を受け取りやすい原子（電子アクセプター）を微量加える（ドーピングする）ことにより電気伝導性を持たせることができる．例えば，Asを微量にSiなどに加えるとAsは$As^{+}$となり，放出された電子は伝導帯を形成する．このような半導体をn型半導体と言う．一方，GaをSiに加えると，Siから電子を受け取って$Ga^{-}$になる．この時Siの価電子帯に電子の穴，すなわち正孔ができる．正孔が動いても結果的には電子が動いたことと同じなので電気伝導性が生じる．このような半導体をp型半導体と言う．
半導体は他の物質と接触すると，接触した表面の電子構造が変化するという特徴をもって

いる．これを利用して様々な機能性素子を作ることが可能である．例えばn型とp型の半導体を接触させるとダイオード，トランジスターやその他の半導体素子，太陽電池等を造ることが可能である．このときpn接合が重要な役割を果たしている．図3-4は，n型とp型半導体を接触（pn接合）させた時のバンド構造の変化を図解したものである．接触させると二つの半導体のフェルミ準位は同じ準位になり，その結果，伝導帯と価電子帯は曲がって接続することになる．このpn接合部は空間電荷層と呼ばれ，電場勾配があるためにキャリアー（電子や正孔）はほとんど存在しない．pn接合は整流作用があるのでダイオードとして用いられる．

**3-9.** フェルミ準位

固体中の準位である伝導帯と価電子帯，およびドナー準位とアクセプター準位には電子が収容される．ここで，電子はフェルミ粒子と呼ばれ，一つの状態には一つの電子しか入れず，電子数が大きければ高いエネルギー準位まで電子が詰まることになる．フェルミエネルギーで表される$E_F$は，前述のエネルギー準位への電子の詰まり具合を示す量である．このエネルギー$E_F$をもつ仮想的な準位をフェルミ準位と言う．

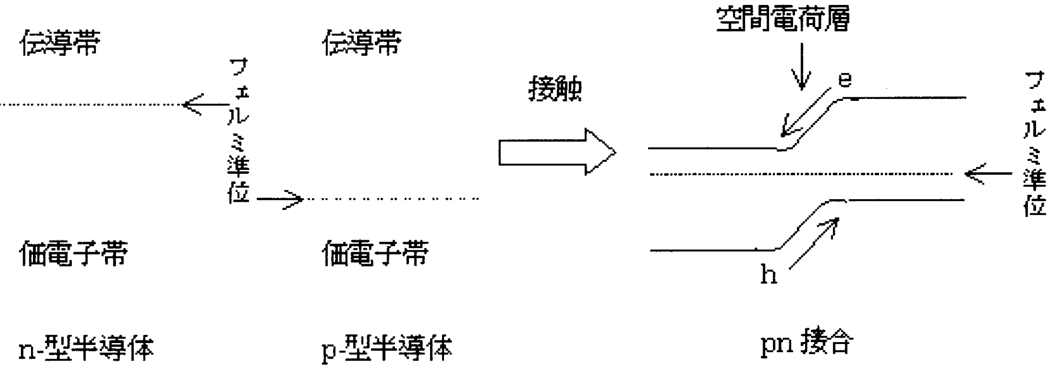



図3-4　半導体と金属の接触による空間電荷層の形成

**3-10.** 半導体と金属の接触

n型半導体，もしくはp型半導体と金属の接触による半導体の電子構造[3-4]を図3-5に示す．n型半導体のフェルミ準位は多くの場合，伝導帯の底のすぐ下に位置し，金属のそれよりは高い．ここでは，本研究で用いる半導体はn型であるので，n型について述べる．

物体の電位は物体中の全キャリアの平均電位すなわちフェルミ準位なので，両者のフェルミ準位がそろう．Siなどの半導体はキャリア分布の中心に禁止帯があるため，金属中の自由電子が存在するエネルギー準位よりもn型半導体の伝導帯の自由電子の方が高いエネルギー準位に置かれ，価電子帯は低いエネルギー準位に置かれる．次にn型半導体の自由電子は拡散により，エネルギー準位の低い金属側への移動が可能になる．逆に金属側の自

由電子は，n 型半導体への障壁があるために容易に移動することができない．そして，電子は半導体から金属の方に移動し，両者のフェルミ準位が等しくなるまで電子の移動が起こり，半導体は正に，金属は負に帯電する．その結果，金属との接合部分の n 型半導体の自由電子は金属側へ流出し減少する．このことによって接合部分の n 型半導体のキャリア分布が変化するためフェルミ準位の位置が変化する．しかしながら，フェルミ準位そのものは外部から電位を与えられない限り移動しないので，フェルミ準位の位置に対し，相対的に接合部分の n 型半導体の伝導帯と価電子帯のエネルギー準位が変化する．半導体のドナー準位の濃度は比較的に少ないので，金属の表面に生じる負電荷とバランスするためには，半導体の相当深いところまで正の電荷を持った層が形成される．このため，図 3-5 に示すような半導体表面の伝導帯と価電子帯にバンドの曲がりが生じ，空間電荷層ができる．この空間電荷層は整流作用をするのでショットキー障壁（Schottky barrier）と呼ばれる．このバリアの高さΔV は次式で表される．

$$\Delta V = \frac{2\pi e n_0}{k} \cdot l^2 \tag{3-9}$$

ここで，$n_0$ 伝導帯に電子を放出する割合，$k$ は誘電率，$l$ はバリアの厚さである．この障壁ができるかどうかは，金属と半導体のフェルミ準位の相対的な位置関係で決まり，半導体中に光照射で生じる電子が接触した金属へ移動する過程においても大きく影響を及ぼす．

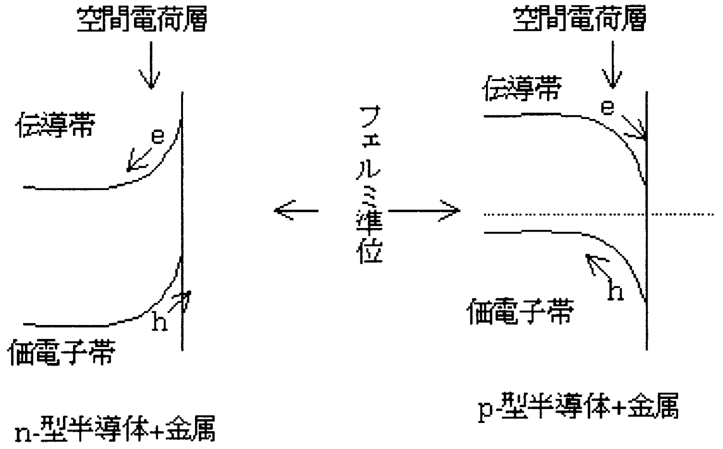



図 3-5　半導体と金属の接触による空間電荷層の形成

## 3-11.　量子サイズ効果

### 3-11-1.　量子サイズ効果とは

量子サイズ効果 [3-5), 3-6), 3-7)] とは，粒子径が数 nm 以下になると，価電子帯と伝導帯といったバンド構造がとれなくなって，エネルギー準位差が広がることである．このことによって，図 3-6 に示すように $TiO_2$ の価電子帯，伝導体の位置が変化し，酸化力，還元力の上昇が期待される（光吸収帯も短波長側に移動する）．特に本研究で用いる $TiO_2$ の場合（第 4 章にて説明），酸化力は強力（価電子帯上端：3.04V，酸素生成電位：1.23V）であるが，還

元力は水素生成電位をわずかに超える程度（伝導対下端：-0.16V，水素生成電位：-0.046V）である．量子サイズ効果によって還元力が増加すれば，燃料種の高効率生成につながると考えられる．

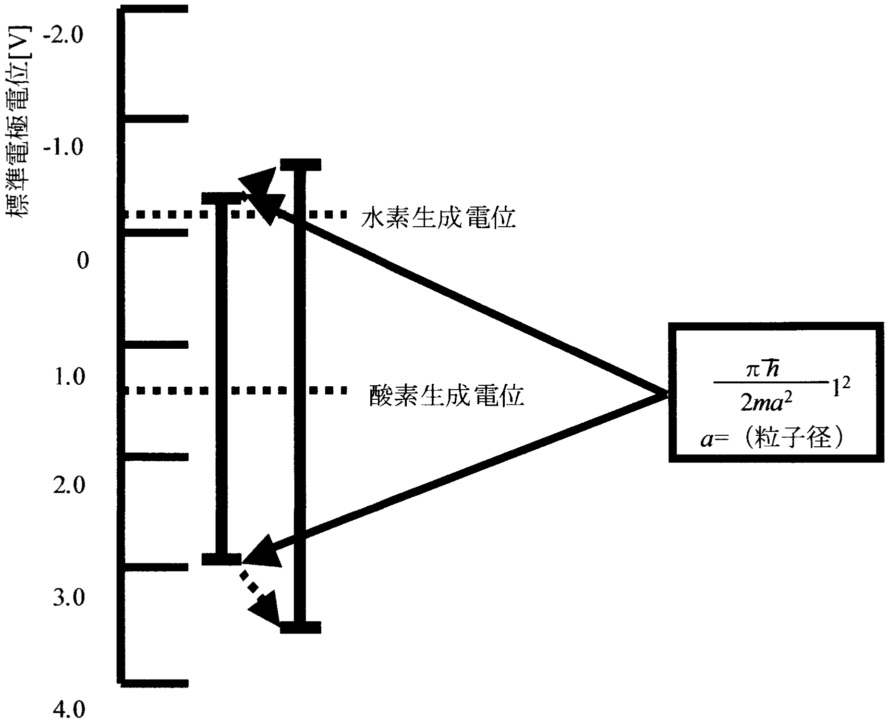



図 3-6　量子サイズ効果

**3-11-2.** 量子サイズ効果のメカニズム

この効果の起こるメカニズムは，量子力学における井戸型ポテンシャルを用いることで証明されている．量子力学の最も簡単な応用として，箱の中の粒子のエネルギー計算がある．箱の中の粒子は，ポテンシャルの井戸の中でまわりをエネルギー障壁で囲まれているため，取りうるエネルギー準位が離散的になり，最低エネルギーが高くなる．図 3-7 に示すように，有限深さポテンシャル井戸モデルによる半導体微粒子の電子状態の表現を用いる．1s，1p…は伝導体電子を，価電子帯正孔のエネルギー準位は波動関数をそれぞれ示す．また最低光励起状態の電子および正孔のエネルギーをバルクの半導体のバンド端から測り，$V_e$，および $V_h$ とすると，有限深さ井戸モデルを用いたエネルギーシフトは $V_e+V_h$ で表される．この $V_e$ および $V_h$ は図 3-6 に示した式から明らかなように粒子径に依存し，反比例するので，粒子径が小さいほどに伝導帯下端は上部へ，価電子帯上端は下部へとそれぞれ推移する．これが量子サイズ効果のメカニズムである．

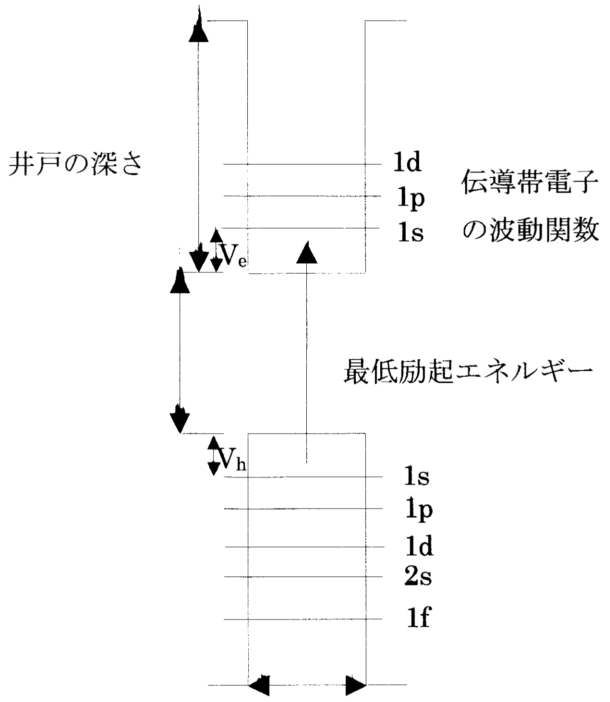



図 3-7　井戸型ポテンシャル

**3-12.　光触媒反応**

光触媒反応 [3-8),3-9),3-10)] という用語は,「酸化チタン等の半導体と呼ばれる固体材料が光を吸収することによって生じる励起電子および正孔がおこす化学反応」を表すことがほとんどである．これは「狭義の光触媒反応の定義」とされる．理化学辞典の第 5 版の「光触媒反応」の項目では「触媒あるいは基質の光吸収によっておこる触媒反応を言う．また，光の吸収により暗反応の触媒を生成しておこる反応も広義の光触媒とよぶ」と記載されており，原理よりも現象論的な定義が行われている．この広義の光触媒の例としては，溶液中の色素や光合成系におけるクロロフィル等の分子や，固体表面に吸着された物質が光を吸収する物質の物質量が反応前後で変化しない場合に適用できる．

光触媒反応では伝導帯の電子は半導体表面に吸着している物質に移動し（還元），また価電子帯の正孔は吸着物質から電子を奪い取る（酸化）．太陽電池で外部回路を介して電気エネルギーを取り出す代わりに，半導体の表面で化学反応（吸着物質の酸化還元反応）を行うのが光触媒反応である．注意しなければならないのは，電子も正孔も表面から空気中や水中に飛び出すわけではないので，この反応は半導体の表面でしか起こりえないということである．$TiO_2$ を例にとって光触媒反応がどのようにして起こっているのかについて以下に述べる．

**3-12-1.　電子と正孔の発生**

バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーを有する光が半導体に照射されると

（詳細は第 4 章に記載），価電子帯にあった電子は伝導体に飛び上がる．この時，価電子帯には電子の穴である正孔が残る．この流れを図 3-8 に表現し，併せて式に表すと，

$$TiO_2 + 光(\leq 400nm) \rightarrow 電子(e^-) + 正孔(h^+) \quad (3\text{-}10)$$

生成した電子と正孔が自由で存在している時間は非常に短く，各々数十ピコ秒または 200-300ns と推定されている．$e^-$は $TiO_2$ の $Ti^{4+}$と結びつき $Ti^{3+}$（$Ti^{3+}$+$e^-$）の形で，正孔は $TiO_2$ の表面酸素の $O^{2-}$と結びついて $O^-$（$O^{2-}$+$h^+$）の形で存在する．

$$e^- + Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \quad (3\text{-}11)$$

$$h^+ + O^{2-} \rightarrow O^- \quad (3\text{-}12)$$

このようにして，発生しえた電子と正孔が全部反応に与えられるかというと，決してそうではない．多少なりとも必ず再結合が半導体表面上においても起こるからである．この再結合を防止するには 2 つの方法が考えられる．1 つ目は，電子と正孔をそれぞれ空間的に遠く離された場所に導く．2 つ目は，電子と正孔の再結合の速度よりも大きい速度で電子または正孔と容易に反応する試薬を系に加えることにより，再結合を抑制する方法である．

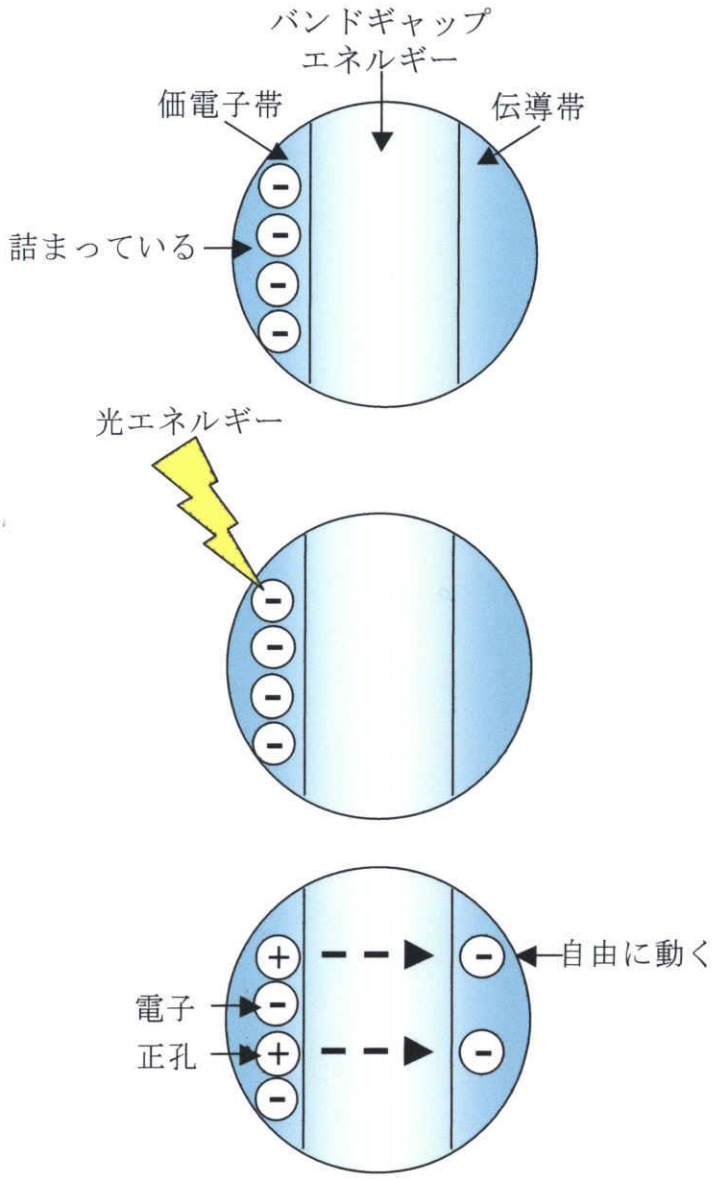



図 3-8　光触媒反応の流れ

**3-12-2.　電子と正孔の移行**

半導体の光照射により生じた電子と正孔は短い時間の間にどのようなものと結びつくのかについて以下に述べる．またこれら電子と正孔が伝導帯下端と価電子帯上端へ緩和する速度は非常に大きく，$TiO_2$ の場合には，現在可能な測定の限界である約 1 ピコ秒（ps）以下とされている．

電子においては，$TiO_2$ の還元力は酸素を還元するのに十分である．図 3-9 に示すように，電子が結合する相手として大気中に多く存在している酸素 $O_2$ や水中に多く存在する水素イオン $H^+$ を例にとって考えると，酸素と結びつくとスーパーオキシドイオン $O_2^-$ ができ，水素イオンと結びつくと水素原子ができる．

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad +0.25V \qquad (3\text{-}13)$$

$$H^+ + e^- \rightarrow H \quad -0.4V \qquad (3\text{-}14)$$

ただし，$O_2$と$H^+$の結合しやすさ，すなわち電子親和力を考えると，$O_2^-$生成の方が起こりやすいので，$O_2$が存在しない時にHの生成が起こる．また，水溶液中に$Ag^+$などの金属イオンがあると$e^-$と結びついて，$TiO_2$の表面にAgが析出する反応が起こる．同じ方法で白金，パラジウムなどを$TiO_2$に担持させることができる．このような触媒はしばしば$TiO_2$よりも高い光触媒活性を示すことがある．

次に正孔の移行について述べる．電子は結合するものを還元するが，正孔は結合するものを酸化するという特性を有する．$TiO_2$の価電子帯の上端はpH=0で約3 Vである．この値は，強力な酸化剤として知られている塩素分子（$Cl_2$ : 1.396 V）や原始状酸素（O : 2.43 V）の値にも比べはるかに正側で，強力な酸化剤であるフッ素（$F_2$ : 30.53 V）と同程度である．従って，$TiO_2$の正孔によってほとんどの物質を酸化することができる．水を例にとると，OHラジカル（・OH）ができる．

$$H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+ \qquad (3\text{-}15)$$

また，半導体を形成している酸素$O^{2-}$と反応して，$O^-$や$O_3^-$が生じたり，あるいは半導体表面に存在する水酸基$OH^-$と反応してOHが生じたりする．

$$O^{2-} + h^+ \rightarrow O^- \qquad (3\text{-}16)$$

$$O^- + O_2 \rightarrow O_3^- \qquad (3\text{-}17)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH \qquad (3\text{-}18)$$

さらに，$e^-$と$O_2$から生じた$O_2^-$あるいは$O^-$との反応で原子状の酸素Oが生じることもある．

$$O_2^- + 2h^+ \rightarrow 2O \qquad (3\text{-}19)$$

$$O^- + h^+ \rightarrow O \qquad (3\text{-}20)$$

生成した$O^-$，$O_2^-$，$O_3^-$，O，OHはいずれも酸化力を有し，種々の酸化反応を起こす．また，$TiO_2$の光励起で生じる電子と正孔が各々反応物に移行し，反応生成物が得られると，光触媒反応が起こったということになる．しかしながら，電子だけを使う（還元反応），正孔だけを使う（酸化反応）ということは不可能であることも分かる．

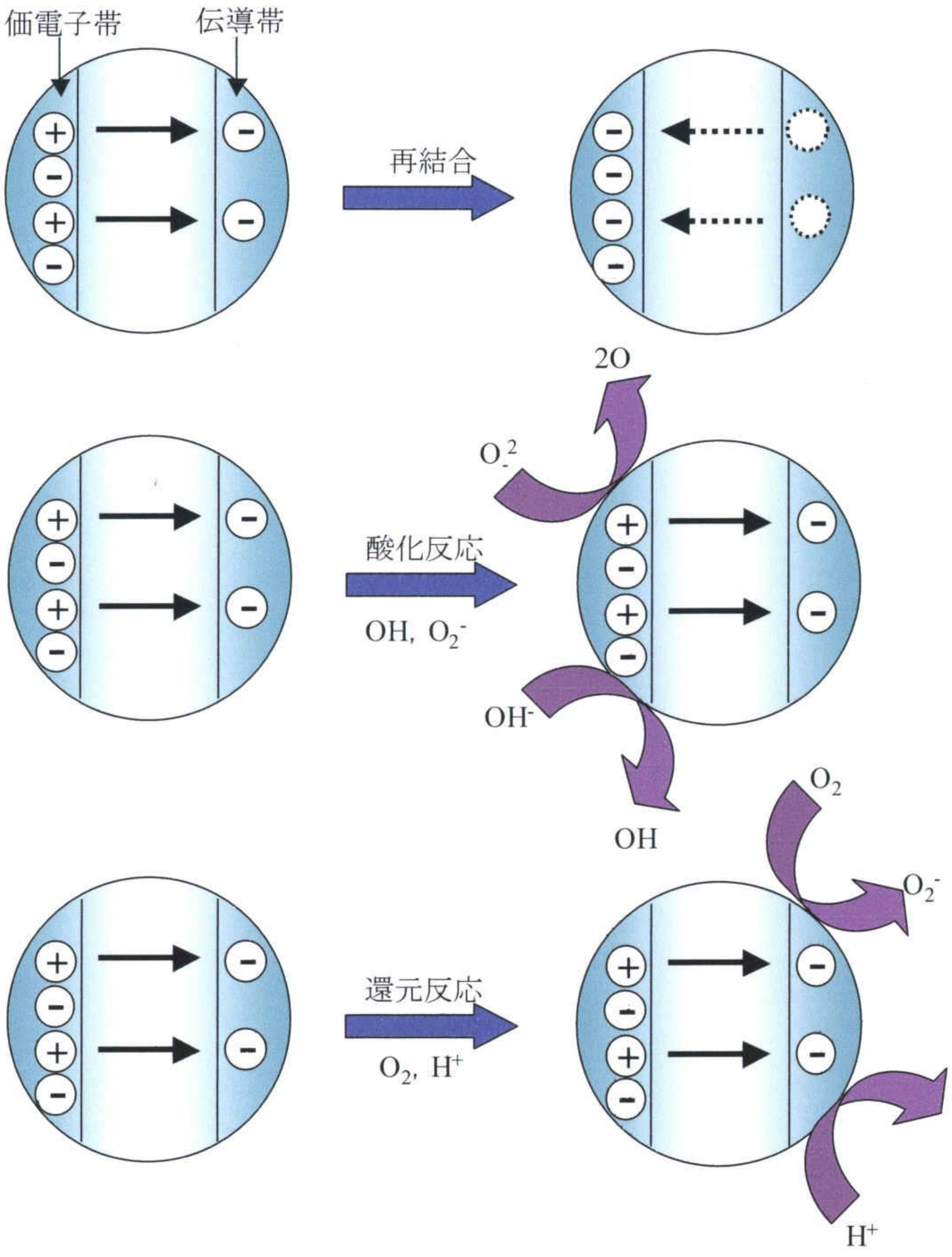



図 3-9　電子と正孔の移行

**3-13.** 光触媒の評価（**1**）

触媒が触媒である，すなわち変化しないというのは，反応の前後で比較した際に化学変化がないというだけで，反応中について細かく見ると変化しており，反応基質が生成物に変化するのに合わせて活性点も変化する．ここで元の構造に戻る再生反応がある場合に，

触媒となる．活性点が何回再生されたかどうかを表すのが式（3-21）に示すターンオーバー数[3-11]である．触媒反応において反応が起こる場所である活性点の数（物質量[mol]）で表し，生成した物質の量と比較することによって，1つの活性点が何個の生成物を作ったかを示すターンオーバー数（TON）を算出することが可能となる．

$$\text{ターンオーバー数} = \frac{(\text{生成物の物質量})}{(\text{活性点の物質量})} \qquad (3\text{-}21)$$

例え触媒が反応前後に変化していないように見えても，ターンオーバー数が 1 を超えないと触媒と呼ぶことはできない．工業的に使用される触媒では最低 100 万が要求される．ターンオーバー数を時間で除したもの，すなわち活性点あたり単位時間あたりの反応分子が，式（3-22）で示すターンオーバー頻度である．

$$\text{ターンオーバー頻度} = \frac{(\text{ターンオーバー数})}{(\text{時間})} \qquad (3\text{-}22)$$

触媒活性を議論する場合には，このターンオーバー頻度を用いるのが原理に最も忠実である．活性点が不明な触媒や活性点が存在しないような光触媒ではターンオーバー数を式（3-23）から求めることができる．

$$\text{ターンオーバー数} = \frac{(\text{生成物の物質量})}{(\text{触媒の物質量})} \qquad (3\text{-}23)$$

このターンオーバー数は便宜的なもので，反応によって触媒や光触媒が変化していないかどうかを判断する目安に過ぎない．この場合には値が 1 を超えたかどうかだけが焦点となる．

### 3-13.　光触媒の評価（2）

前節で述べたように光触媒反応には活性点は存在しない．よって光触媒反応は，触媒反応の一種と考えず，光化学反応の一種と考えられる[3-12]．光化学反応が起こる「引き金」は光吸収である．光は粒子として計数することが可能である．吸収された光のうちどれだけの割合が反応に使われたかを表すのが「量子収率（quantum yield）」である．「量子収量（quantum yield）」とか「量子効率（quantum efficiency）」とも呼ばれるが定義はすべて同じである．

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{反応した分子数})}{(\text{吸収された光子数})} \qquad (3\text{-}24)$$

通常は分子数をモル[mol]で，光子数をアインシュタイン[Einstein]の単位で求める．アインシュタインはモルと同じ意味（$6.0\times10^{23}$ 個の光子を 1 アインシュタインと定義）であるが，モルは物質に対してだけ用いられる単位なので，物質ではない光子の数を示すのにはアインシュタインが用いられる．反応した分子数を時間で割ったものが反応速度であるから，右辺の分母分子をそれぞれ時間で除して，次の式のようにしても同じである．

$$(\text{量子収率}) = \frac{(\text{反応速度})}{(\text{吸収光束})} \tag{3-25}$$

「吸収光束（absorbed-photon flux）」とは，単位時間あたりに吸収された光子の数（「吸収光量」）で，光が吸収される速度を示す．酸素が存在する場合にはラジカル連鎖反応が起こることがあり，この時は量子収率が1を超える可能性があるが，連鎖反応がない場合には0-1（0-100%）の範囲の値をとる．量子収率を正確に求めることは容易ではない．また，光の強度（単位時間あたりに入射する光子数）を始めとする色々な条件の影響を受けるため，異なる実験条件のデータを比較するには注意が必要であるが，光の量を加味しているので，ただ単に反応速度のみで比較するよりも意味はある．

反応速度の測定は，光触媒反応だからといって特別なことではない．難しいのは吸収光束の測定である．なぜなら，入射した光のうちどれだけが吸収されたかを知るのが困難だからである．にごりのない気体や液体（溶液）の光反応では，入射した光量と系を透過（通過）した光量の差が吸収光量である．透明な$TiO_2$薄膜等では，この方法で求めることができる．（厳密には膜の表面と裏面での反射も条件によっては考慮する必要がある．）光触媒粉末やその粉末を液体中に分散させた懸濁液，あるいは不透明な膜では，入射した光はほとんど透過しないが，入射した光の全てが吸収されたわけではなく散乱（拡散反射）によっても失われる．一般に粉末や不透明な薄膜の光吸収特性を考える際には拡散反射スペクトルを測定し，拡散反射率の相対値からクベルカ・ムンク関数（K-M関数：Kubelka-Munk Function）の算出を行う．K-M関数は理論的には吸収と散乱の比を表すので，吸収光量を知るためには光の波長に関わらず散乱が一定であると仮定しなければならない．より正確な測定法としては，積分球と呼ばれる装置を用いる方法がある．これは，あらゆる方向に散乱する光を全部集めて測定する方法である．原理的に考えれば最良の方法であるが，測定可能な試料の形状や大きさに制限が存在する．いずれにしても測定値の解釈にはたくさんの仮定が含まれているので，半定量的なものとして取り扱うことに留意する必要がある．また，反射測定の場合にはどの波長の光も吸収せず，全ての光を反射する基準の試料が必要であり，通常硫酸マグネシウムが用いられる．しかしながら，これが全部の光を反射するというのも1つの仮定にすぎない．

このため量子収率を求める時には，光触媒による吸収が十分に大きい波長範囲の光を用いて，入射した光がほとんど吸収されると仮定して求めることがほとんどである．半導体のエネルギーギャップより十分に大きいエネルギーの光，例えば$TiO_2$では，バンドギャップに相当する約400nmよりずっと短い300nm程度の波長の光であれば，この仮定は成立するものと考えることができる．吸収光量の正確な測定は難しいので，「見かけの量子収率」（apparent quantum yield）を求める．

$$(\text{見かけの量子収率}) = \frac{(\text{反応速度})}{(\text{入射光束})} \tag{3-26}$$

入射光束とは，光子の入射速度のことで，これは比較的簡単に測定が可能であり，再現性

のあるデータが得られる．見かけの量子収率は「光子利用効率（photonic efficiency）」とも呼ばれ，その意味は次のように表すことができる．

$$(光子利用効率)=(光吸収効率)\times(量子収率) \qquad (3\text{-}27)$$

（光吸収効率）：入ってきた光をどれだけ吸収することができるか

（量子収率）：吸収した光をどれだけ反応に使うことができるか

「見かけの量子収率」と比べ「光子利用効率」という言葉はあまり普及していない．光触媒反応の速度の波長依存性を表す作用スペクトルでは，通常この光子利用効率を使います．光触媒である半導体は，エネルギーギャップに相当する波長より長波長側で突然吸収しなくなるわけではなく，なだらかに吸収が減少していく．このような波長域ではK-M関数は小さくなり，吸収光束を正確に求めることは不可能であり，吸収光束を用いる量子収率より入射光束を用いる光子利用効率の方がより正確な評価が可能である．

「光触媒活性」のことを「ある材料の光触媒反応を駆動する能力」と考えると，どれだけ光を吸収できるかという能力と同時に，光を吸収して生じた電子と正孔を利用する効率も重要である．従って，より単純に表現すると次のようになる．

$$(光触媒活性)=(光吸収効率)\times(電子-正孔の利用効率) \qquad (3\text{-}28)$$

ここで用いた「電子-正孔の利用効率」は「量子収率」と同じである（連鎖反応を含む場合のように，厳密に言うと異なる場合もある）．従って，式（3-27）と式（3-28）の2式の右辺は同じなので，

$$(光子利用効率)=(光子利用効率) \qquad (3\text{-}29)$$

となり，光触媒活性は光子利用効率（見かけの量子収率）を用いて議論することが可能である．その例として，普通の $TiO_2$ が吸収できない可視光を吸収する新しい可視光応答方光触媒を開発したと仮定する．可視光である450nmの波長において光子利用効率によって評価すると，普通の $TiO_2$ は電子-正孔の利用効率がどんな値であっても，光吸収効率は0とみなせる．よって，普通の $TiO_2$ の光子利用効率は0であり，開発した可視光応答性の $TiO_2$ が必ず上回る．量子収率がどんな小さな値であったとしても，可視光で駆動するという特徴で普通の $TiO_2$ よりも優れていると考えられる．

量子収率は電子-正孔の利用効率であるから，反応のメカニズムを考える時には重要である．電子-正孔の利用効率という観点から光触媒反応を整理すると，図3-10のようになる．

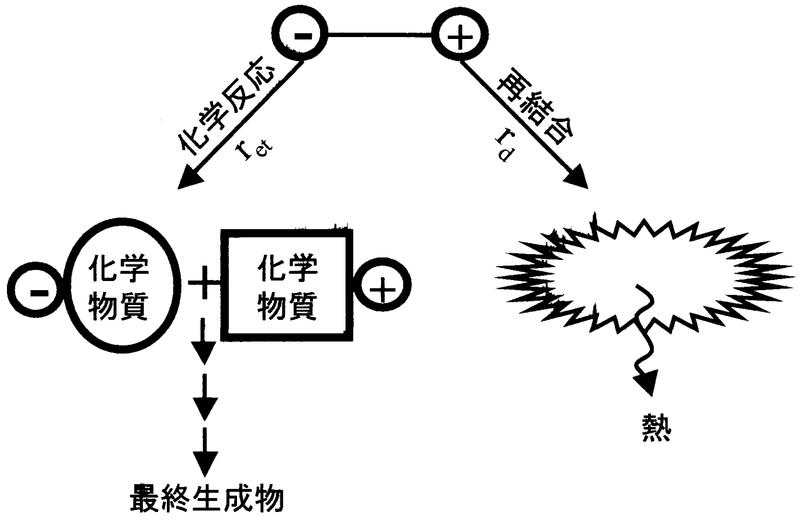



図 3-10　電子-正孔の利用効率の観点から見た光触媒反応

この時，電子と正孔が同時に反応すると仮定する．この場合，電子-正孔がたどる経路は 2 つ考えることができる．1 つは酸化還元反応を起こして生成物を与える電子（正孔）の移動で，もう 1 つは電子と正孔が再結合して元の状態に戻ってしまう失活である．電子（正孔）移動の速度を $r_{et}$，失活の速度を $r_d$ で表すと，量子収率$\phi$は式（3-30）のようになる．

$$\phi = \frac{r_{et}}{(r_{et} + r_d)} \qquad (3\text{-}30)$$

量子収率を決める要素は別にもう一つある．電子-正孔によって生成した生成物が逆反応を起こして，実質的な化学反応は観測されないルートも存在する．例として，水を光触媒分解して水素と酸素が生成する反応では，せっかく生じた水素と酸素が気体（気泡）となって出てくる前に反応して水に戻ってしまうため，通常の条件の場合，ほとんど水素と酸素が観測されないことが多い．

式（3-30）では電子（正孔）移動の速度が大きいほど，また再結合の速度が小さいほど量子収率が大きくなる．そして，再結合が反応に比べて無視できるほど遅くなるほど，量子収率は 1（100%）に，逆に再結合が反応に比べて速くなると量子収率が 0 に近づくことを示している．つまり，量子収率を 1 に近づけるためには，

①電子-正孔による化学反応を速くする（$r_{et}$ を増やす）

②再結合を遅くする（$r_d$ を減らす）

という 2 つの戦略がある．

### 3-14. 吸着

光触媒反応で発生する電子と正孔は表面から飛び出さない．そのため，反応が起こる

には，酸化・還元される物質である反応基質（Substrate）が光触媒の表面に存在する必要がある．光触媒の固体表面がこれと接する気体やイオン等を吸い付ける現象を吸着 [3-13]（Adsorption）と呼ぶ．表面における化学反応では，間違いなく吸着物質が関与する．

触媒表面への吸着は，物理吸着と化学吸着の 2 種類がある．

物理吸着－反応物と触媒が分子間力（ファンデアワールス力）で吸着する．
（分子や原子の電荷の偏りによる電気的な引力）

化学吸着－反応物と触媒が化学結合によって吸着する．

吸着物質が化学的に変化しないとすると，一定の温度と圧力の条件における吸着は平衡状態になる．温度一定で圧力を変化させた時の平衡吸着量を示すグラフを吸着等温線（Isotherm），等温線を表す式を吸着等温式と呼ぶ．吸着が起こる表面はその大きさに限りがあるので，物理吸着，化学吸着のいずれの場合でも圧力を増加させると吸着量の増え方は鈍くなり，場合によっては一定量以上に増えない飽和現象が発生する．

吸着等温式の中で最も有名なものがラングミュア（Langmuir）の式である．この式は，実験結果を説明する数式（経験式）としてだけではなく，化学的な仮定を立てて導かれている．その仮定は，以下の 3 つである．

① 吸着は表面上の吸着サイトで起こり，その吸着力は一定．

② 1 つの吸着サイトに 1 つの分子が吸着．

③ 吸着サイト同士の相互作用はない．

以上のことから，この式は吸着が起こる場所の性質は一定であること，吸着した分子の上にさらに別の分子が吸着することがないこと，ある吸着サイトが空いていても詰まっていても，隣のサイトの吸着力に影響を及ぼさないことなどを仮定している．

吸着が平衡状態にあるというのは，吸着する速さと脱着する速さが同じになり，見かけ上の吸着量が変化しない事を示す．

化学反応の場合と同じように吸着平衡についても速度が関与する物質の量に速度が比例すると考えることができ，吸着速度は吸着していない分子と空いているサイト数の積に比例し，脱着速度は吸着している分子の数（埋まったサイト数）に比例する．平衡状態（equilibrium）において，吸着速度と脱着速度が等しいと考えると，ラングミュアの吸着等温式が表される．

$$[S]_{ads} = \frac{sKC}{(1+KC)} \tag{3-31}$$

ここで，$[S]_{\mathrm{ads}}$ は吸着量[g]，$s$ は飽和吸着量[g]，$K$ は吸着平衡定数，$C$ は吸着していない分

子の平衡時の圧力である．この式から，

① $C$ が小さく，$KC$ が1と比べて無視できるほど小さい時は，分母が1とみなせるので吸着量は圧力に比例する．

② $C$ が大きくなって，$KC$ が1よりずっと大きくなると，吸着量は飽和吸着量sに近づく．

従って，吸着等温線は圧力が低い場合にはほぼ直線に上昇し，圧力が大きくなるにつれてだんだんと傾きが小さくなり，最後は水平になる．

### 3-15.　微粒子効果

$TiO_2$ の粒径を小さくすると，表面積が増大し，量子サイズ効果が生じる．加えて，光励起密度分布，電荷分離効率，ならびに再結合速度が変化し，その影響で光触媒活性が変化する[3-14]．

光触媒に限らず触媒一般に言えることであるが，微粒子化により粒子の表面積が増大し，反応物質の吸着サイトが増加する．吸着サイトが増加すると，表面での酸化あるいは還元の反応速度が早くなる（図3-11①，②）．反応速度の粒径依存性を考慮する前に，反応次元を導入し，反応速度が粒子サイズのべき乗に比例すると解析すると，面積による効果以外の粒径依存性を示すことができる．ここで，反応次元は活性部位の分散と活性の粒径依存性に関連するパラメータである．

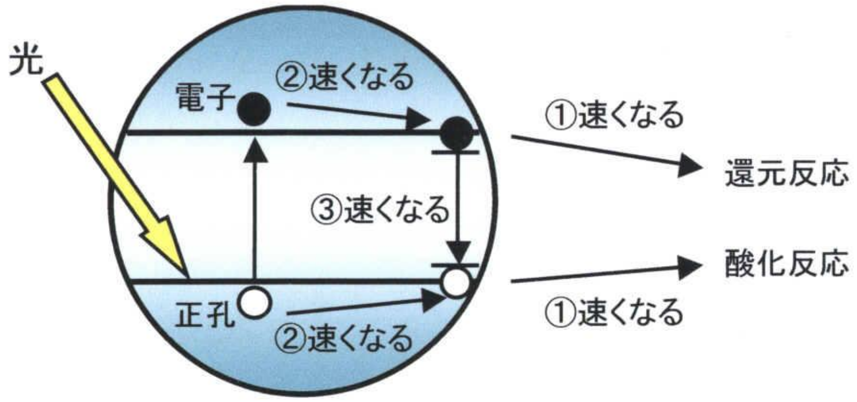



図3-11　微粒子化による光触媒反応への効果

次に，**3-11.** 量子サイズ効果で述べたように，粒径が小さくなると，価電子帯正孔のエネルギー準位がわずかであるがシフトする．従って，普通のサイズの $TiO_2$ 粒子では酸化できない分子を微粒子化によって酸化できる可能性がある．このエネルギー準位のシフトは光吸収スペクトルの短波長側へのシフトを伴う．

半導体の粒径が小さくなると，光吸収で $TiO_2$ の中に生じる伝導帯電子や価電子体正孔は表面近くに位置するようになる．そのため，粒子が小さくなるほど，その励起子はすばや

く表面に達するようになる．量子サイズ効果が見られるほど粒径が小さくなるということは，励起子が粒子表面まで広がっていることを意味する．

半導体光触媒の特徴として，半導体電極との比較から，内部に空間電荷層が生じると，その電場勾配により光励起された電子・正孔対が再結合を免れると考えられる．しかしながら，実際には空間電荷層の厚さは通常 100nm 程度で微粒子の大きさより長いため，電場勾配が生じていない可能性が高い．

再結合反応は，一般に粒子の体積あるいは表面積に逆比例して速くなる（図 3-11③）．すなわち，狭い空間に電子・正孔対が生じるので再結合の割合が増加する．しかしながら，表面の酸化還元反応は再結合反応と競合するため，表面反応速度と再結合反応速度の粒径依存性によっては，粒径を小さくすると逆に反応効率が低下する可能性もある．実際，電荷移動反応速度にあまり粒径依存性がなく，再結合速度が粒子体積に反比例するとして計算すると，粒径が小さくなるとかえって反応効率が低下する可能性がある．

酸化チタン微粒子化における光触媒反応の効率向上の要因を以下に挙げる．

① 重量（あるいは体積）当たりの表面積の増加．

② 表面における結晶面の活性点の増加．

③ 表面近くで光が吸収されることによる電子・正孔の表面到達時間の減少．

④ 量子サイズ効果による酸化・還元力の増大．

逆に，微粒子化により活性が低下する要因を以下に挙げる．

① 再結合反応が速くなる．

② 量子サイズ効果により長波長の光に対する感度が低下する．

① 空間電荷層ができにくくなる．

ここで，粒子径（38-530nm）の変化に伴う BET 表面積，吸収端波長，ならびに光触媒反応の効率の変化を表 3-1 に示す．

表 3-1　微粒子 $TiO_2$ の粒子径変化に伴う物性変化[3-15)]

| 粒子径（Å） | BET 表面積 ($m^2/g$) | 吸収端波長（nm） | 量子効率（%） |
|---|---|---|---|
| 38 | 1068 | 371.5 | $7.48 \times 10^{-2}$ |
| 50 | 940 | 375.0 | $7.20 \times 10^{-2}$ |
| 65 | 610 | 380.5 | $8.80 \times 10^{-2}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 85 | 430 | 385.0 | $2.45\times10^{-2}$ |
| 110 | 310 | 387.0 | $2.25\times10^{-2}$ |
| 220 | 135 | 388.0 | $1.13\times10^{-2}$ |
| 530 | 26 | 389.9 | $0.26\times10^{-2}$ |

### 3-16.　金属担持効果

金属担持効果における光触媒を考える際に 2 つの立場 [3-16] がある．1 つは（光）電気化学的作用，もう 1 つは触媒化学的作用である．金属担持半導体の場合，電気化学的には金属および半導体をそれぞれ電極と考える．触媒化学的には分散媒（担体）としての触媒活性を有する金属が分散していると考える．ここではそれらについて述べる．

また，本研究のように $CO_2$ の光還元を行う場合においては 3-13 節に述べた光触媒の性能向上は当然であるが，さらには非常に安定な $CO_2$ の活性化と $CO_2$ への多電子挿入，また還元剤として封入する水について効率の良い酸化反応を促進することが鍵となる．次の第 4 章で述べる $TiO_2$ の特徴である標準電極電位においては酸化・還元の両方の電位を満たすが，その酸化力は十分ではあるが還元力においては電位をわずかに超える程度なので，その点を強化する上でもこの金属担持には効果があると考えられる．

#### 3-16-1.　電気化学的作用

光触媒の高機能化には，光励起で生じた電子・正孔を表面での酸化・還元反応にいかに効率よく利用できるかが重要となる．金属担持は電子・正孔の再結合消滅過程を小さくする事に有効である．金属微粒子を $TiO_2$ 表面に担持させると，電子が金属側に移行するようになるので，$TiO_2$ 中での正孔や電子の寿命が長くなり，酸化・還元反応に有効に働くと考えられる．再結合を抑制する電荷分離プロセスを図 3-12 に示す．

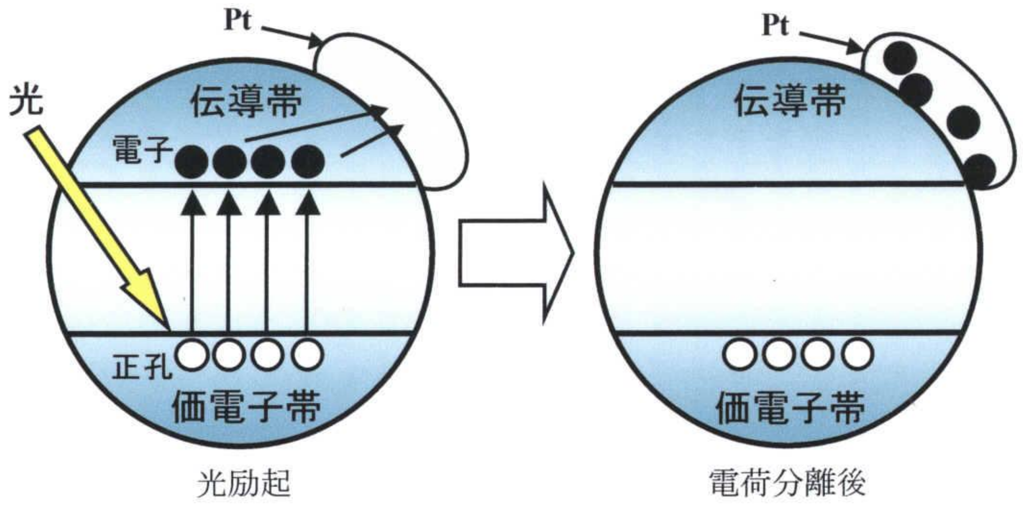



図 3-12　電荷分離プロセス

### 3-16-2. 触媒化学的作用

電気化学的作用の考え方では，無担持半導体の場合は電荷分離が存在しないことになり，光反応により生成された電子は正孔と再結合してしまい結局反応は進行しないことになってしまう．しかしながら，実際には光触媒反応は進行し，光触媒表面上の活性点で酸化・還元反応が行われている．ゆえに，光触媒反応は触媒化学的な活性点として説明できる．そこで触媒化学的視点から半導体に金属を担持する効果について説明する．

金属に様々な触媒作用があることはよく知られている．もちろん実際の反応では，多くの場合高温・高圧で高分散させる必要がある．高い触媒作用を得るためには金属を担体に高分散させると効果的である．従って，金属担持半導体における半導体の役割は，光触媒反応によって発生した電子を電荷分離し表面で反応させることによって光触媒反応の主役となる一方で，担体として触媒作用を有する金属を分散させていると考えることができる．ここに，一般的な金属の触媒作用を表3-2に，触媒効果の説明を表3-3にそれぞれ示す．

表3-2　金属担体の触媒作用 [3-17)]

| 金属名 | 触媒作用（反応頻度が，◎：最も高い，○：高い，△：低い） |
|---|---|
| Pt | ◎接触改質，◎水素化，○異性化，○合成，○酸化 |
| Pd | ◎水素化，○接触改質，○酸化 |
| Cu | ◎水素化，◎酸化，○脱水素，○合成，○Fischer法，○分解 |
| Rh | △水素化 |
| Ru | △水素化，△メタネーション，△合成 |
| Ni | ◎水素化，○脱水素，○合成，○Fischer法 |

表3-3　触媒効果

| 触媒作用 | 触媒効果 |
|---|---|
| 接触改質 | 化学反応による分子構造の変化 |
| 水素化 | 化合物に水素原子を導入する化学反応 |
| 異性化 | 単一の化合物が他の異性体やいくつかの異性体の混合物になること<br>例 $CO, CO_2 \xrightarrow{H_2} CH_4 + H_2O$ |
| 合成 | 2種類以上の元素から化合物をつくること |
| 酸化 | 例 $C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3CHO$ |
| 脱水素 | 水素を除去 |

| | |
|---|---|
| Fischer 法 | 例 $CO, CO_2 \xrightarrow{H_2} C_nH_m + H_2O$ |
| 分解 | 物質が 2 種類以上のより単純な物質へ変化すること |
| メタネーション | 水素ガス中の一酸化炭素，二酸化炭素をメタン転化により除去 |

## 3-17. 反応速度と光強度

ここまでのまとめとして，一般的な光触媒作用の過程を図 3-13 に示す．また，ここで反応過程や吸着性を考慮した反応速度，量子効率，温度依存性等を説明する [3-18]．図中で，A と D はそれぞれ，還元および酸化される分子を表している．

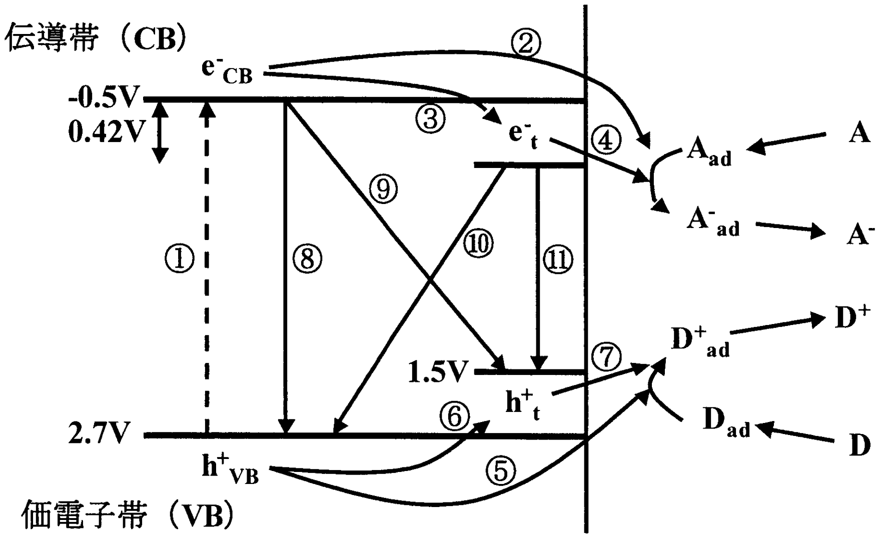



図 3-13　光触媒反応の一般的な過程

(a) 光励起過程酸化

①$TiO_2$ に光が吸収されることにより伝導体電子（$e^-_{CB}$）および価電子帯正孔（$h^+_{VB}$）が生じる．この過程は，光の吸収速度のみに依存する．

(b) 還元過程

②伝導帯電子が吸着分子を還元する．

③伝導帯電子が $TiO_2$ 表面に捕捉され，捕捉電子（$e^-_t$）となる．

④捕捉電子が吸着分子を還元する．

(c) 酸化過程

⑤価電子帯正孔が吸着分子を酸化する．

⑥価電子帯正孔が $TiO_2$ 表面に捕捉され捕捉正孔（$h^+_t$）となる．

⑦捕捉正孔が吸着分子を酸化する．

（d）再結合過程

⑧伝導帯電子が価電子帯正孔と再結合する．

⑨伝導帯電子が捕捉正孔と再結合する．

⑩補足電子が価電子帯正孔と再結合する．

⑪補足電子が捕捉正孔と再結合する．

反応速度を簡単に表すために，（b）還元過程②-④，（c）酸化過程⑤-⑦，（d）再結合過程⑧-⑪をそれぞれ1つの過程で表すと次のようになる．

（a）光励起過程

$$TiO_2 \xrightarrow{v} e^- + h^+ \tag{3-32}$$

（b）還元過程

$$e^- + A_{ad} \xrightarrow{k_e} A^- \tag{3-33}$$

（c）酸化過程

$$h^+ + D_{ad} \xrightarrow{k_h} D^+ \tag{3-34}$$

（d）再結合過程

$$e^- + h^+ \xrightarrow{k_r} TiO_2 \tag{3-35}$$

ここで，（a）の光励起過程で $TiO_2$ 内部に電子（$e^-$）と正孔（$h^+$）が発生するが，その生成速度 $v$ は光の吸収速度と同じである．（b）の還元過程は吸着分子（$A_{ad}$）との反応で代表しており，その反応の見かけの速度定数を $k_e$ とする．一般に光触媒反応では還元反応は酸素分子への電子移動である．電子は短い時間で $TiO_2$ に捕捉され，$Ti^{3+}$ イオンになるが，酸素への電子移動反応

$$Ti^{3+} + O_2 \rightarrow Ti^{4+} + O_2^- \tag{3-36}$$

の反応速度定数は $7.6\times10^7 M^{-1}s^{-1}$（$M=mol\ dm^{-3}$ の単位）でそれほど速くない．（c）の酸化過

程も吸着分子（$D_{ad}$）の酸化で代表しており，反応速度定数を $k_h$ とする．(d) の再結合反応の速度定数 $k_r$ は触媒の特性により大きく変わると考えられるが，再結合過程は 20ns 以内に起こるとされている．

式 (3-32) - (3-35) で光触媒反応をモデル化して反応速度を比較すると，電子と正孔は，光吸収速度で生成し，それに対し表面での還元あるいは酸化反応で消失し，さらに互いの再結合反応でも消失する．このような反応過程の反応速度式は，それぞれ式 (3-37)，(3-38) で表される．

$$\frac{d[e^-]}{dt} = v - k_e[e^-][A_{ad}] - k_r[e^-][h^+] \tag{3-37}$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = v - k_h[h^+][D_{ad}] - k_r[e^-][h^+] \tag{3-38}$$

ここで，電子・正孔対の生成速度 $v$ は材料中の光照射点からの位置により異なるが，簡単にするために位置によらず同じであると考え，平均の生成速度を $v=\alpha I$ とする．$I$ は光の強度，$\alpha$は吸光係数を表す．電子による吸着分子の還元，および正孔による吸着分子の酸化に対しては，反応速度は式 (3-39)，(3-40) のようになる．

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_h[e^-][A_{ad}] \tag{3-39}$$

$$\frac{d[D^+]}{dt} = k_h[h^+][D_{ad}] \tag{3-40}$$

$[e^-]$と$[h^+]$は非常に小さいので時間変化がないとする．定常状態近似を用いると，式 (3-37) と式 (3-38) はそれぞれゼロとなり，式 (3-37) - (3-40) から

$$\alpha I - k_h[h^+][D_{ad}] - k_r[e^-][h^+] \tag{3-41}$$

$$k_e[e^-][A_{ad}] = k_h[h^+][D_{ad}] \tag{3-42}$$

の関係が得られる．まず，酸化反応について考えると，その量子効率$\phi$は $D^+$の生成速度を光の吸収速度で除したものであるから，

$$\phi = \frac{\frac{d[D^+]}{dt}}{v} = \frac{k_h[h^+][D_{ad}]}{\alpha I} \tag{3-43}$$

となり，式 (3-41) - (3-43) から，次の関係式が得られる．

$$\frac{1-\phi}{\phi^2}=\frac{k_r}{k_e k_h[A_{ad}][D_{ad}]}\alpha I \qquad (3\text{-}44)$$

この簡単な対照的な反応モデルでは．還元反応の量子効率も式（3-44）と同じになる．

多くの場合，量子効率$\phi$は 1 に比べ非常に小さいため式（3-44）の左辺の分子は 1 で近似できる．従って，量子効率の逆数 $1/\phi$を光強度 $I$ の乗に対してプロットすると直線になる．

式（3-44）によれば，光の強度が極端に弱い場合，すなわち $I\rightarrow 0$ の極限では，常に$\phi\rightarrow 1$ となる．

また，酸化反応について反応物の生成速度（単位時間当たりの生成量）で考えると，光触媒反応の速度 $R_D$ は，

$$R_D=\frac{d[D^+]}{dt}=-\frac{d[D]}{dt}=\alpha I\phi \qquad (3\text{-}45)$$

と表せる．光強度 $I$ が非常に弱い場合，$\phi$はある一定値$\phi_0$（$0<\phi_0\leqq 1$）に近づくことが分かり，反応速度は光強度に比例する．

$$R_D=\alpha I\phi_0 \qquad (3\text{-}46)$$

光が強い場合には，一般の光触媒反応では再結合反応が多くなるので，酸化反応の効率$\phi$が小さく（$\phi<<1$）なる．この条件では酸化反応の速度は式（3-44）と式（3-45）から，

$$R_D=\sqrt{\frac{k_e k_h[A_{ad}][D_{ad}]}{k_r}\alpha I} \qquad (3\text{-}47)$$

のように近似でき，光触媒反応速度は光強度 $I$ の 1/2 乗に比例することが分かる．また，再結合反応の式（3-35）で大部分の電子・正孔対が同時に消滅するので，電子と正孔の濃度が等しい（$[e^-]=[h^+]$）と仮定すると，式（3-42）から

$$k_e[A_{ad}]=k_h[D_{ad}] \qquad (3\text{-}48)$$

となり，酸化反応の場合には，式（3-47）は

$$R_D=k_h[D_{ad}]\sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \qquad (3\text{-}49)$$

と表される．酸化反応は，酸化反応速度（$k_h[D_{ad}]$）に比例するだけでなく，再結合速度定数$k_r$の1/2乗に反比例して速くなることを式（3-49）は示している．

ここで，反応物質のうち吸着している分子だけが反応すると仮定し，その濃度を吸着平衡から計算する．触媒表面にDの吸着サイト$S_D$があり，吸着している分子$D_{ad}$と吸着していない気相中の分子Dとの間の吸着平衡を次式で表す．

$$D + S_D \rightleftarrows D_{ad} \tag{3-50}$$

ここで，吸着の平衡定数$K_D$は，

$$K_D = \frac{[D_{ad}]}{[D][S_D]} \tag{3-51}$$

で表される．Dが吸着していない空の吸着サイトの濃度$[S_D]$は，吸着前のDの吸着サイト濃度$[S_D]_0$を用いて，次式で表される．

$$[S_D] = [S_D]_0 - [D_{ad}] \tag{3-52}$$

式（3-51），（3-52）を変形して

$$[D_{ad}] = \frac{K_D[S_D]_0[D]}{1 + K_D[D]} \tag{3-53}$$

とし，式（3-49）にこれを代入すると，酸化反応速度を表す式は

$$R_D = \frac{k_h K_D[D_{ad}][S_D]_0}{(1 + k_D[D])}\sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \tag{3-54}$$

と，書き直せる．見かけの速度定数$k_{app}$を

$$k_{app} = k_h[S_D]_0\sqrt{\frac{\alpha I}{k_r}} \tag{3-55}$$

とおけば，酸化の反応速度$R_D$は

$$R_D = \frac{k_{app}K_D[D]}{(1 + k_D[D])} \tag{3-56}$$

で表される．このような吸着状態を仮定した反応機構は Langmuir-Hinshelwood 機構と呼ばれている．式（3-56）の両辺の逆数をとると，

$$\frac{1}{R_D}=\frac{1}{k_{app}}+\frac{1}{k_{app}K_D[D]} \tag{3-57}$$

となり，この式は吸着量が少ない条件（$[D_{ad}] << [D]$）で，初期反応速度の逆数 $1/R_D$ を反応物の初期濃度の逆数 $1/[D]$ に対してプロットすると，直線になることを示している．

### 3-17-1.　ゼロ次反応

式(3-56)によると，吸着定数 $K_D$ が大きいか，基質濃度[D]が大きい時，すなわち $1 << K_D[D]$ の場合は反応速度 $R_D$ が $k_{app}$ と等しくなり一定となる．その結果，基質 D の濃度は式（3-58）のように照射時間 $t$ に対し直線的に減少する．

$$[D]=[D]_0-k_{app}t \tag{3-58}$$

このような反応は，反応速度が反応物質の濃度に依存しないので，ゼロ次反応と呼ばれる．また，式（3-55）から分かるように，反応速度は光量 $I$ の平方根 $I^{1/2}$ に比例する．

式（3-46）にて先述したように，光量 $I$ が小さく量子効率が一定値 $\phi_0$ になる場合には，励起の速度が全体の光触媒反応の速度を決めており，反応速度は光の量に比例する．このような場合を光量律速と言う．反応速度はやはり時間に対し一定，すなわちゼロ次反応であり，式（3-58）で $k_{app}=\alpha\phi_0 I$ となる．

### 3-17-2.　一次反応

光量律速の場合とは逆に吸着定数が小さいか，あるいは基質濃度が低いという条件では，すなわち $1 >> K_D[D]$ となる場合には，

$$R_D=-\frac{d[D]}{dt}=k_{app}K_D[D] \tag{3-59}$$

となる．この式を積分すると，

$$[D]=[D]_0\exp(-k_{app}K_D t) \tag{3-60}$$

となる．すなわち，この場合，反応物質濃度は時間に対し初期濃度$[D]_0$から指数関数的に減

少する 1 次反応である．実験で求められる見かけの速度定数は $k_{app}K_D$ に相当し，触媒表面の反応サイト量（$[S_D]$）をはじめ，励起光波長での光触媒の吸光係数（$\alpha$）と光強度（$I$）などの実験値により変化する．

吸着した反応物の量と比較して吸収光量が多く，吸着平衡が成り立たない場合，すなわち反応物質が表面へ拡散する速度が反応の全過程の中で最も遅く，律速になっている場合も，式（3-49）の$[D_{ad}]$は$[D]$に比例し，式（3-59），（3-60）と類似の時間変化を示す．これを物質輸送律速と言う．

### 3-17-3.　反応速度の温度依存性

反応速度の温度依存性は複雑である．光触媒反応の速度を表す式（3-56）の律速反応の速度定数 k は，一般に，

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\mathrm{E}_a}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right) \tag{3-61}$$

で表される．ここで，$E_a$は活性化エネルギー（$E_a>0$），$k_B$ はボルツマン定数である．したがって，反応速度定数は温度 $T$ の増加と共に増加し，光触媒反応も速くなると考えられる．しかし，式（3-56）中の吸着平衡定数 $K$ は

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta \mathrm{H}}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right) \tag{3-62}$$

の式に従うのが普通である．ここで，$\Delta H$ は平衡反応に伴うエンタルピー変化であり，一般に吸着は発熱反応だから$\Delta H<0$ となり，高温になるほど平衡定数は減少する．従って，光触媒反応速度も低下することが予想される．

光触媒反応の温度依存性をさらに複雑にする要因は，半導体内部に生じた電子と正孔の挙動である．電子と正孔の生成速度自体は光の吸収される速度で決定されるが，温度が高くなると表面に到達する時間が一般には速くなる．しかしながら，微粒子では表面への電荷移動に時間がかからないので，半導体内部での電荷移動よりむしろ，温度が上昇する事による再結合速度の増加の方が反応速度に大きく影響する可能性がある．そのため，温度を上げると光触媒反応は遅くなると考えられる．

光触媒反応の温度依存性には多くの要因があるので，一般の化学反応と異なり，光触媒反応の場合，温度を上げると反応が速くなるとは一概には言えない点に注意する必要がある．

# 第 4 章　光触媒の材料と作製方法

**4-1.** はじめに

**4-2.** 標準電極電位

**4-3.** $TiO_2$ について

**4-4.** 光触媒の固定化

**4-5.** $TiO_2$ のメリット

**4-6.** 薄膜

**4-7.** ゾルーゲル法

**4-8.** $TiO_2$ 薄膜の作製

## 4-1.　はじめに

本研究では触媒として $TiO_2$ を用いることは既述したが，$TiO_2$ の性質，特徴を本章で詳しく述べるとともに，どうして $TiO_2$ が光触媒として主に使用されているのか，また本研究で用いたのか，その理由について述べる．さらに，$TiO_2$ 薄膜の作製方法であるゾルーゲル・ディップコーティング法についても述べることとする．

## 4-2.　標準電極電位

半導体には伝導帯，価電子帯の位置と電極反応の酸化還元電位との関係が大きい．半導体中に生じる電子と正孔のエネルギー（ポテンシャル）はバンドギャップエネルギーと関係なく，その（絶対的な）エネルギーに見合う還元あるいは酸化能力しか持たないのである．光電極や光触媒に用いられる半導体の伝導帯の下端および価電子帯の上端のエネルギーと $H_2O$ の酸化・還元電位との関係を図 4-1 に示す．

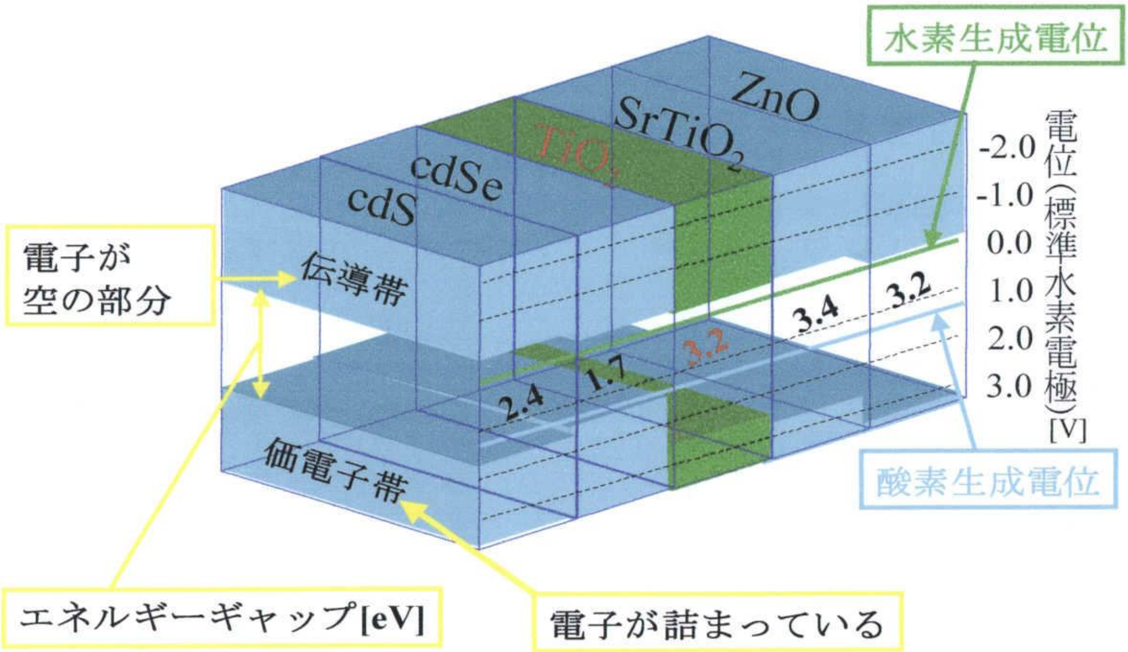



図 4-1　標準電極電位

図 4-1 では $H_2O$ の分解に要するエネルギーが記してあり，縦軸は $H_2O$ の還元電位（-0.046V）（水素 $H_2$ 生成）と酸化電位（1.23V）（酸素 $O_2$ 生成）である．半導体の伝導体（CB）の電位が水素生成電位よりも大きい（上側）と $H_2$ の生成が，価電子帯（VB）が酸素生成電位よりも小さい（下側）と $O_2$ の生成が，それぞれ可能であることを意味している．言い換えると，VB の深さは半導体の酸化力の強さを示し，CB の高さは還元力の強さを示す．

## 4-3. $TiO_2$ について

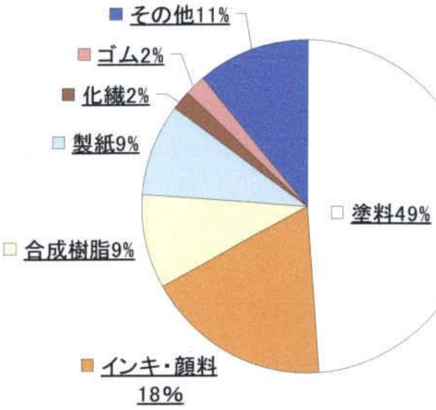



図 4-2　$TiO_2$ の用途 [4-1)]

$TiO_2$[4-1), 4-2)] は古くから顔料として利用されてきた．その理由は表 4-1 に示す高い屈折率（空気=1.33）である．塗料を塗る目的の 1 つである下地を隠すことにおいて，屈折率が高い $TiO_2$ には，光が直進しない，すなわち光が錯乱しやすく，下地に届かないので下地が透けて見えないという利点がある．$TiO_2$ は高い屈折率の他に，毒性がない，安定性が高い，比較的安価であるという特徴がある．現在世界で年間 400 万トン程度製造（日本では 30 万トン）され，前述のような特徴を持つので，その大部分の用途は図 4-2 に示すように塗料であることが分かる．$TiO_2$ の消費量は景気の好不況にかなりの影響を受ける．日本でもオイルショック，円高不況，バブル崩壊の影響を受けている．例えば，ビルや家等建物の白い壁のほとんどは白色顔料として $TiO_2$ を含む塗料で塗られている．またプラスチック，インキ，紙，化学繊維，タイヤのゴムにも $TiO_2$ が混ぜられている．最近では，UV カットの化粧品や衣料にも微粒子の $TiO_2$ が用いられている．

また，$TiO_2$ の結晶型 [4-3), 4-4)] にはアナターゼ型とルチル型がある．その違いを結晶構造として図 4-3，一覧表として表 4-1 に示す．ルチル型には $TiO_2$ の原子が 2 個含まれており，アナターゼ型には 4 個持つ構造をしている．熱的にはルチル型が安定で，アナターゼ型は約 900℃まで加熱されるとルチル型に変化する．ここで，ルチル型の密度は 4.2g/cm$^3$，アナターゼ型は 3.9g/cm$^3$ であり，白色顔料である酸化亜鉛（ZnO；5.47g/cm$^3$），炭酸鉛（$2PbCO_3$；6.5g/cm$^3$）等の密度より小さく，顔料として好ましい性質を有することが分かる．特に $TiO_2$ はフッ酸と熱濃硫酸ならびに溶融アルカリ塩以外の酸，アルカリ，水，有機溶媒等には溶けないため，極めて安定である．さらに，三酸化硫黄，塩素ガス等の反応性の強いガスとも常温・常圧では反応しないといった特徴を有する．

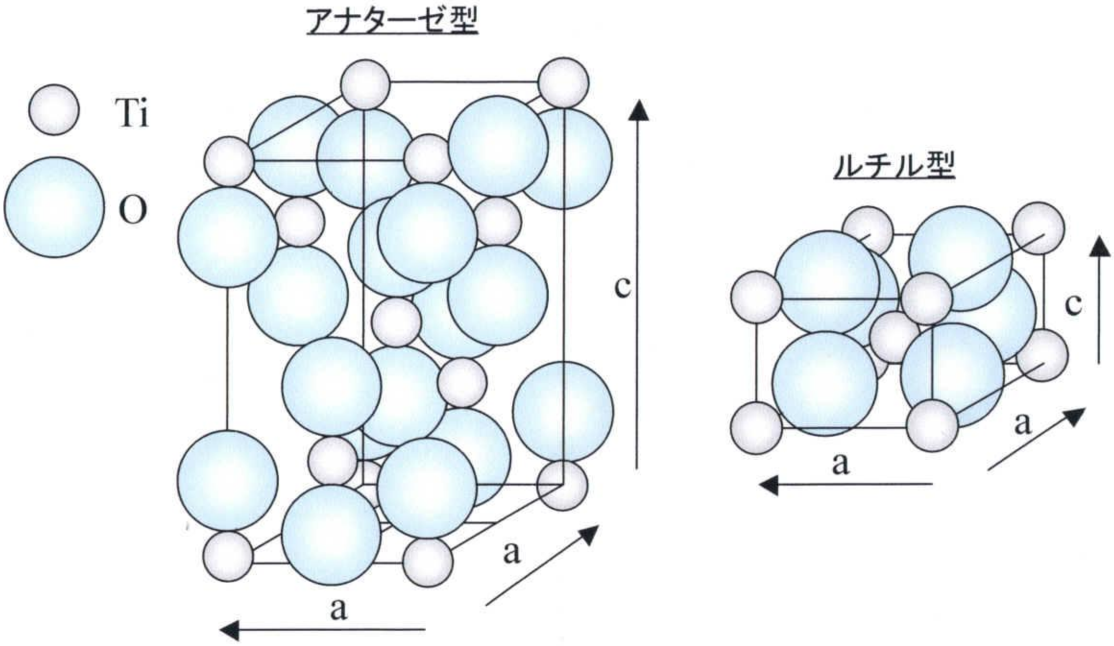



図 4-3　$TiO_2$ の結晶構造の違い

表 4-1　$TiO_2$ の結晶構造による比較 [4-1)]

| 物性 | アナターゼ型<br>（Anatase）　鋭錐石 | ルチル型<br>（Rutile）　金紅石 |
|---|---|---|
| 結　晶　系 | 正方晶系 | 正方晶系 |
| 粒　径[nm] | 20-500 | 20-500 |
| 格子定数[Å] | a:3.785，c:9.514 | a:4.593，c:2.959 |
| 融　点[℃] | 高温でルチルに転位<br>（約 900） | 1,825 |
| 誘　電　率[-] | 48 | 114 |
| 硬　度（モース）[-] | 5.5-6.0 | 6.0-7.0 |
| 比　重[-] | 3.90 | 4.27 |
| 屈　折　率 | 2.52 | 2.71 |
| 線膨張係数[1/℃]<br>（25℃） | a 軸：$2.88\times10^{-6}$<br>c 軸：$6.64\times10^{-6}$ | a 軸：$7.19\times10^{-6}$<br>c 軸：$9.94\times10^{-6}$ |
| 熱伝導率<br>[cal/（cm/sec/℃）] | | 0.0200-0.0216（c 軸に対して平行）<br>0.0124-0.1136（c 軸に対して垂直） |

| | | |
|---|---|---|
| 比熱[cal/（mol/℃）]<br>(200-1000℃) | 12.96 | 13.2 |
| モル熱容量[cal/℃]<br>(25℃) | | 13.16 |
| 導電率(空気中)[mho/cm]<br>室温<br>500℃<br>1200℃ | <br><br>5.5×$10^{-8}$<br> | <br>$10^{-13}$-$10^{-14}$<br><br>0.12 |

$TiO_2$に限らず，結晶の表面では結晶内の規則的な結合が切れており，そのため結晶内部にはない化学的性質を示す．図 4-4 に示すように表面の $Ti^{4+}$は空気中の水を引き付けて水酸基（OH）ができる．$Ti^{4+}$の上にできた OH 基は弱い塩基性を示し，Ti と Ti の間にできる OH 基は酸性を示す．このように化学的に結合した水以外に，OH 基の上に付着している水（物理吸着水）もある．これらの吸着水の量や OH 基の種類，量は $TiO_2$の熱処理や反応物質の種類等で変化する．またこれらは $TiO_2$の光触媒作用に大きな影響を及ぼす．

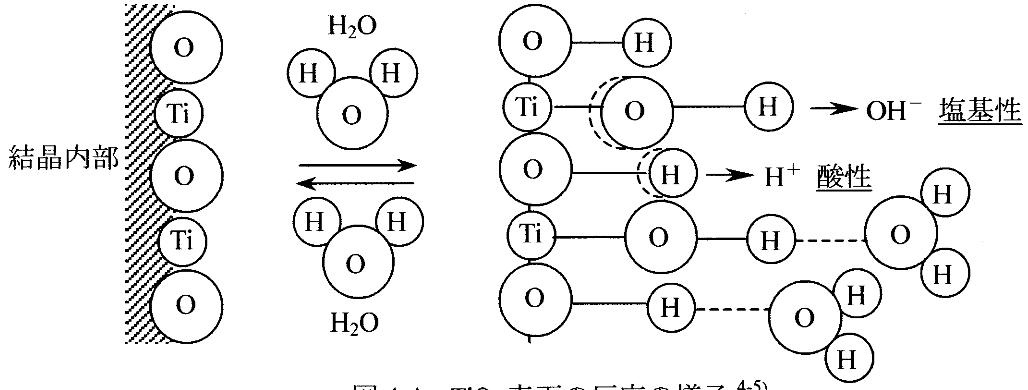



図 4-4　$TiO_2$表面の反応の様子 [4-5]

## 4-4. 光触媒の固定化

化学反応系として懸濁系や粉末をそのまま気相反応に使う方法にはさまざまなメリットがあるが，光触媒のほとんどの応用例では光触媒の固定化が必要とされる [4-6]．形態や厚さは異なるもの，固定化は薄膜状に光触媒を付着させることと考えてよい．固定する光触媒に着目して分類すれば，1. 光触媒粒子（粉末）を固定化する，2. 光触媒の前駆体を固定化し，固定化段階あるいは後処理で光触媒とする．となるが，実際には，どちらにも分類できない中間的な場合もある．前者は光触媒の性能をある程度予想することができるが，後者は固定化したものを実地で使ってみないと分からないという問題がある．一方，固定化操作および固定化後の状態として要求される条件の代表的なものとしては，1. 散乱のない透明なものか，不透明なものか，2. 膜厚はどの程度か，3. 熱処理を必要とするかどう

か，4. 光触媒以外の成分の有無および安定性，5. 光触媒としての性能（活性）等が挙げられ，これらのどの条件を優先するかによって，固定方法を選ぶことになる．

光触媒の材料である$TiO_2$は通常，非常に細かい白色の粉末である．そのまま用いようとすると，特殊な環境で用いない限り風が吹けば飛び散ってしまう．環境浄化のために水等の液体と混ぜた後，分離・回収は容易ではない．このため，汎用性であってより取り扱いの良いものとするためには，取り扱いやすい大きさの物体に容易には取れないような方法で取り付ける（固定する）必要がある．その固定化方法の分類を表4-2に示す．

表4-2　$TiO_2$の固定化方法[4-7]

| 固定化方法 | 原材料 | 具体例 | 特徴 | 問題点 |
|---|---|---|---|---|
| 粉末を保持できる別の物質（接着剤やバインダー）に混合する | 粉末$TiO_2$ | 塗料，コーティング剤，紙，ガラス繊維，不織布，フッ素樹脂シート，セメント硬化体 | 一般に製造が容易 | バインダーによる活性表面の減少，粉落ち，バインダーの劣化 |
| 表面を酸化することによって$TiO_2$の被膜を得る． | 金属チタン・チタン合金板 | $TiO_2$電極（空気中で加熱），チタン建材（陽極酸化） | 金属板上の緻密な薄膜 | あまり表面積の大きなものは得られない |
| 液体のチタン化合物をいろいろな物体に塗ったのち，焼くことにより$TiO_2$膜を得る． | 有機チタン化合物・チタニアゾル | 板ガラス，ガラス製品，金属，セラミックス | 透明な薄膜も可能．鋳型となる有機物を混合することで表面積拡大可能 | 一般に高温（350-600℃）での焼成が必要 |
| 真空装置中で原子・分子状態にして付着させる（蒸着・スパッタリング等） | 金属チタン・$TiO_2$ | 現在のところ研究用 | 膜厚・組成などの精密な制御が可能 | 比表面積は大きくならない．製造コスト大 |

**4-5.　$TiO_2$を用いるメリット**

前述のように$TiO_2$を光触媒の材料とした場合に，その用い方は様々である．本研究では，次で詳細を説明する（1）-（5）のような理由から，薄膜による固定化に$TiO_2$を用いることにした．

（1）十分な酸化・還元力

前述の標準電極電位から$TiO_2$は広い範囲の物質を酸化・還元することが可能である．特に酸化力は強力である．

（2）半永久的に使用可能

光が照射されて生じる酸化力・還元力が，目的の物質ではなく光触媒そのものに作用してしまい自己分解してしまう場合がある．この場合には光触媒とは呼ぶことはできない．$TiO_2$はこの自己分解がなく，半永久的に使用可能である．

(3) 高い安全性

$TiO_2$に光が当たると光触媒反応を起こすが，光がなければ通常の温度（100℃以下程度）では何も反応が起こらない．これは生体に対しても安全であることを意味しており，実際$TiO_2$は食品添加物として認められている．また，同様の意味で$TiO_2$自身が環境汚染を引起こさない．

(4) 入手が容易

地球表層 16km の地殻内の元素の存在量をクラーク数と言う．チタンのクラーク数は0.46%である．この数は100種類以上ある元素の中で10位にランクされる．例えば砂場で磁石を用いて容易に発見できる鉄は4位にランクされ，チタンは鉄の約10分の1の存在量である．このことから容易に入手できる材料と言える．工業的には大部分がチタン鉄鉱（イルメナイト：$FeTiO_3$）を原料にして$TiO_2$を合成する．$TiO_2$（IV）は，チタンの酸化物中で最も安定であり，合成も比較的容易である．このことから前述のように大量に生産される$TiO_2$の多くは顔料として利用される．

(5) 白色（無色）である

$TiO_2$は光の中で人間の目が感じる可視光は吸収せず，紫外光だけを吸収する．そのため，粉末の状態では白色で，コーティングした薄膜の状態では無色透明である．このことから，$TiO_2$を何らかの表面に付けたり，別の材料として混合して使う場合でも元の材料の色が変化しないという利点がある．しかしながら，このことは，出来るだけ多くの光の吸収が必要な本研究においては，太陽光や室内光といった身近にある光源のわずかしか利用できないという欠点にもなる．

## 4-6. 薄膜

$TiO_2$に限らず薄膜を作るにはウェットプロセスかドライプロセスがある．溶媒を用いるのがウェット，使わないのがドライと分類されている．また，どちらの場合でも$TiO_2$を予め作っておいて載せる場合と，原材料になる物質を載せ，薄膜形成中や後処理で$TiO_2$にする場合のどちらかの方法をとる．また，金属チタンの表面を酸化する方法もあり，このうちウェットプロセスとしては電気分解，ドライプロセスとしては空気中での熱酸化処理がある．ウェットプロセスの代表例は後で詳述するゾルーゲル法で，$TiO_2$を含むゾル溶液を，スピンコーティング，本研究で用いるディップコーティング，塗布（プリンティング），あるいは噴霧（スプレー）等で基板の表面に付け，乾燥・熱処理によって微粒子間の結合を作って強度のある膜にする．また，原料物質を予め加熱した基板にスプレーするスプレーパイロシス法もよく使用される．これらウェットプロセスでは，コーティング液の安定性を高める（沈殿が生じないようにする），膜厚を制御するためにコーティング液の粘性を調

節する，あるいは析出した膜の多孔性を高める，等の目的で添加剤を加えることもある．原料に $TiO_2$ を使う場合でも，前駆体を使う場合でも，溶媒やその他の添加物を取り除く工程が必要である．膜の多孔性や密度，$TiO_2$ の結晶性等は，基板につける段階と後処理の両工程の影響を受けることになり，結果的に光触媒活性に大きな違いが生じる．ドライプロセスのうちで，工業的に $TiO_2$ 薄膜の作製によく使われているのがスパッタ法である．この方法では，金属チタン（「ターゲット」と呼ばれる）の表面の近くに高密度のプラズマを発生させ，ターゲットから叩き出されたチタン原子が酸素と結合して数個の原子からなる $TiO_2$ となって基板に堆積する．また，チタンアルコキシドなどの揮発性のチタン化合物をキャリアガスで運び，真空容器中に置いて予め加熱しておいた基板に吹き付ける化学蒸着法（CVD）も使われる．ドライプロセスでは，均質で緻密な膜が得られると言われるが，その反面装置が大がかりになる．

### 4-6-1.　薄膜の現状

薄膜は基板上に被覆して利用するコーティング膜と，膜自体が単独に使用される独立膜に分けることができる．コーティング膜の製造法には，(1) 物理蒸着法と (2) 化学蒸着法がある．以下にこれらの方法について簡潔に述べる．

(1) 物理蒸着法：高真空下で加熱，または高エネルギー粒子を衝突させることにより，被覆物質を気化させ，これを基板上に析出させる．

(2) 化学蒸着法：CVD と呼ばれる方法で，気体種を加熱した基板上で化学反応させ，基板上に薄膜を調製する．

これらの方法では，高温や高真空を必要とし，また複雑な形状の物質へのコーティングが困難である．また，ゾルーゲル法によるコーティング膜の製法には，(1) 浸漬法（ディップコーティング）法，(2) スクリーン印刷法，(3) パイロゾル法がある．

(1) ディップコーティング法：ゾル溶液に基板を浸し，引き上げることによってコーティングする方法であり，例えばネサガラスに $TiO_2$ をコーティングした光電気化学用の電極がこの方法で作られており，この電極を用いると非常に高い光電流（$\sim 140 A/m^2$）が得られる．

(2) スクリーン印刷法：加水分解で得られた酸化物微粉末を再びスラリーとし，これを基板に塗布する方法であり，この方法によりイオン伝導性薄膜が作られている．

(3) パイロゾル法：パイロゾルとは，超音波加湿器である．この中に $TiO_2$ の溶液を入れ，超音波を発振させると，ある粒径のミストとなる．このミストをキャリアガスで加熱した基板の上に運び，熱分解を行う方法である．

### 4-6-2.　ディップコーティング法

簡単に言うと，チタンのアルコキシドの溶液を容器に入れて，そこに基材を入れて引き上げ，乾燥させる，というのがディッピングである．しかし，簡単なようで，実際に良い

ものを作ろうとすると，色々とノウハウが必要である．

・5 つのステップ

工程を整理すると，図 4-5 のように 5 つ位のステップに分けることができる．すなわち，

(a) 浸漬：溶液に基材を浸漬する工程

(b) 引き上げ：基材をあるところまで溶液に入れて，それを引き上げる工程

(c) 成膜：液面に基材を上げて，液を定着させている状態

(d) 排液：余分な溶液が下に流れている状態

(e) 蒸発：溶剤は飛びながら加水分解が進む状態

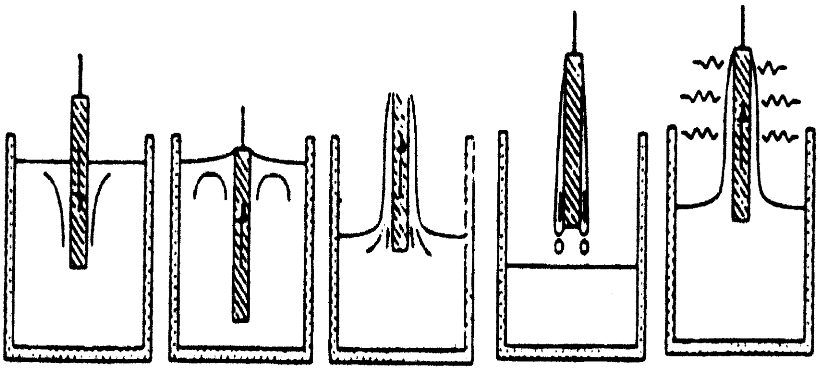



図 4-5　ディップコーティング法の 5 つの工程 [4-8)]

図 4-6 は成膜する時に何が起こっているかを模式的に示したものである．一部溶剤が蒸発しながらゲル化が起こり，上方から縮合が進み，膜ができる．

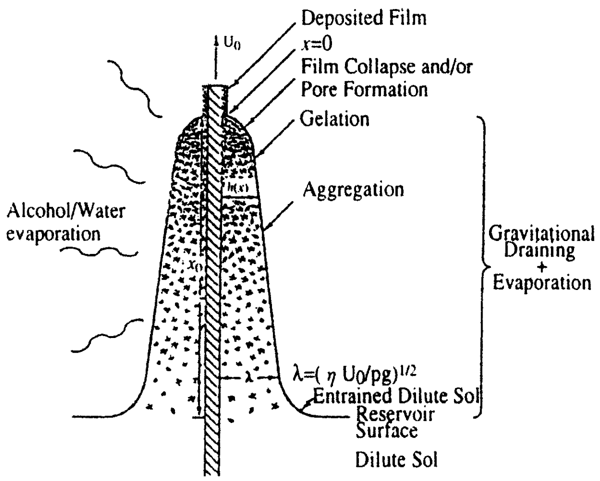



図 4-6　ゲルのディップコーティング模式図 [4-9)]

・膜厚の変動因子

ディップ膜の性能を左右する因子として，膜厚に関しては表 4-3 に示す 6 つの因子を挙げることができる．まず，溶液中の有機酸化物の濃度である．また，基材を引き上げるため，溶液の粘度，表面張力，使う溶剤の蒸気圧の問題がある．引き上げ速度については，感覚的にはゆっくり引き上げた方が厚くなると思われるが，これには Didlish らの式 [4-10] が存在し，膜厚は速度の 2/3 乗に比例すると言われている．従って早く引き上げた方が膜厚は厚くなるのである．これは垂直に引き上げた時の式であり，仮に斜めに引き上げた場合には，両面の膜厚は異なる．

表 4-3　膜厚の変動因子 [4-9]

| 膜厚（$t$）の変動因子 |
| --- |
| 溶液中の酸化物成分濃度 |
| 溶液の粘度（$\eta$） |
| 表面張力 |
| 蒸気圧 |
| 引き上げ速度（$v$）（Dislishらの式 $t=k\times v^{2/3}$） |
| 引き上げ角度 |
| ディップ槽直上の相対湿度 |
| 加熱条件（温度×湿度） |

・膜厚制御 [55), 56)]

ディップコーティングによって作製される薄膜の膜厚 $h_L$ は，溶液中の濃度，粘度，表面張力，そして溶剤の蒸気圧に依存する．また，膜圧は垂直に引き上げる場合には式（4-1）に従って，引き上げ速度 $U$ の 2/3 乗に比例する．

$$h_L = \frac{0.94(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \tag{4-1}$$

ここで，$\eta$はゾルの粘度（Pa・s），$\rho$は密度（kg/cm$^3$），$g$（←イタリック表記）は重力加速度（m/s$^2$），$\gamma_{LV}$ は液体と蒸気の表面張力（N/m）である．従って，粘度が高いほど，また引き上げ速度が大きいほど，膜厚は大きくなる．基板引き上げ時に振動を与えたり，一定でない速度で基板を引き上げると，膜厚の均一性が確保できない．ゾルの粘度は温度上昇とともに低下する．従って，同一条件で作製したゾルをコーティング液として，同一条件でコーティングを行っても，コーティング時のゾルの温度が異なれば膜厚は異なったものになる．また，アルコキシドの加水分解・重合反応によって作製されるゾルは反応途上にあり，一般にゾルの粘度は時間とともに上昇する．

ゾルの粘度を高くし，基板引き上げ速度を大きくすると膜厚を大きくすることができるように見えるが，ゲル膜を厚くすると熱処理過程で亀裂の発生や膜の剥離が起こりやすくな

る．厚膜化は，亀裂のない薄いゲル膜を作製し，ゲル膜のコーティングと熱処理を繰り返すことによって膜を積層することで，可能である．

・熱処理[4-13]

形成したゲル膜を強固な膜に変換するためには，数百℃の温度で熱処理（焼成）する必要がある．熱処理過程では，残留溶媒の蒸発，残留有機成分の分解・蒸発，膜の緻密化，膜の結晶化が起こる．

熱処理の大きな問題は基板との関係である．熱処理による収縮は乾燥ゲルの体積の50%に及ぶことがあり，亀裂の発生，基板からの剥離の原因となる．基板と膜の熱膨張係数の違いから，加熱・冷却の過程でも亀裂の発生，基板からの剥離が起こる．基板との熱膨張率のミスマッチによる割れは，コーティングを多層化することによって防止できる．

熱処理温度，熱処理時間，昇温速度等の条件に選択の余地はあるが，薄膜を作製する場合には，ゲル膜をゆっくりと加熱するよりも所定の温度に設定した電気炉中に投入する等の方法によって急速に加熱した方が，亀裂の発生や剥離を生じにくい場合が多い．コーティング液として使用するゾルの性質や目的とする膜の種類によって最も適した条件を探す必要がある．

・亀裂発生と剥離[4-14]

熱処理によってゲル膜を薄膜に変換する過程で生じる亀裂や剥離について述べる．酸化物セラミックスやガラスの基板材料上に膜を形成する場合，膜と基板の接着は-M-O-M'-なる化学結合の形成によって達成される．ここでM，M'はそれぞれ膜と基板中の金属原子である．基板が金属材料あるいはシリコンのような半導体材料である場合には，-M-O-M'-結合は基板表面の薄い酸化物被膜を介して形成される．

油脂成分等が基板表面に付着していると-M-O-M'-結合の形成が妨げられ，膜と基板の接着が保たれない．油脂成分を除去するためには基板を洗浄する必要がある．洗浄方法は，洗剤やアセトンによる洗浄，酸あるいはアルカリによる基板表面のエッチング，アルコールや純水による超音波洗浄等を組み合わせて行うのが一般的である．

膜/基板界面で-M-O-M'-結合が形成されても，ゲル膜が厚すぎると熱処理過程で亀裂の発生や膜の剥離が起こる．酸化物セラミックスの薄膜では亀裂発生や剥離を伴うことなく，1回のコーティング操作で0.1μmを超える厚さのものを作製するのは一般に困難である．

膜の剥離もまた亀裂発生に続いて起こる現象と考えると，亀裂発生，膜の剥離のいずれもが，膜中に生成する応力を原因と考えることができる．熱処理過程における膜中での応力発生の原因には，以下のものが挙げられる．

① 溶媒の蒸発過程で生じる毛管力（引っ張り応力を生じる）

② 基板によって面内方向での収縮が許されないという状況での膜の緻密化・収縮（引

っ張り応力を生じる）

③ 膜と基板の熱膨張係数の差（引っ張り，あるいは圧縮応力を生じる）

①，②が原因である時には膜の昇温過程で，また，③が原因である時には昇温または降温過程で亀裂・剥離が生じることになる．

## 4-7. ゾルーゲル法

### 4-7-1. ゾル-ゲル法とは

これまでの金属やプラスチックに代わる新素材として，酸化物薄膜材料（以下，薄膜と省略する）が多くの研究者によって研究されている．これまでの薄膜は，過酷な条件にも耐えうるということから容器や構造材料として利用されてきた．しかしながら，最近では優れた電気的，磁気的，光学的，機械的機能を持った薄膜が作られてきている．このような高機能性を発揮する薄膜を調製するためには，高純度で非常に微細な原料粉末が必要である．そのため珪砂や粘土等の天然鉱物を原料とするのではなく，合成原料を用いて高純度微粉末が作られている．この合成原料を用いて高純度微粉末を得る方法の一つにゾルーゲル法がある．以下にこのゾルーゲル法について述べる．

ゾルとは 10-1000Åの固体粒子（コロイド）が媒体中に分散している状態をさす．次にゲルとはコロイドが集合して網目構造となり固体化したものであり，媒体の網目構造の中に保持されている．ゾルーゲル法とは，表 4-4 に示すような金属アルコキシド[M（OR）n, M は金属，R はアルキル基]や各種金属塩（塩化物，硫酸塩等），有機金属錯体（アセチルアセトナート）を出発原料とし，これらを含む溶液を加水分解することにより，酸化物前駆体を含むゾルを作り，ゲル化させる．このゲルを焼成することにより，薄膜を作る方法がゾルーゲル法である．ここで，金属アルコキシド，金属塩を加水分解すると，以下の反応に従い，水酸化物か酸化物ゲルが得られる．

$$\mathrm{M(OR)}_n + n\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{M(OH)}_n + n\mathrm{ROH} \qquad (4\text{-}2)$$

$$\mathrm{M(OH)}_n \rightarrow \mathrm{MO}_{n/2} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \qquad (4\text{-}3)$$

$$\mathrm{M}x + n\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{M(OH)}_n + n\mathrm{H}x \qquad (4\text{-}4)$$

$$\mathrm{M(OH)}_n \rightarrow \mathrm{MO}_{n/2} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \qquad (4\text{-}5)$$

ここで，$x$ は各種塩類を表す．金属塩を出発原料とした場合には微粉末状のゲルから薄膜を作る方法に限られてしまうが，金属アルコキシドを出発原料とした場合には微粉末状のゲルだけでなく，加水分解反応を制御することによってバルク，薄膜，繊維状のゲルも得られる．そのため，金属アルコキシドを用いた方が多様性の増大になる．また，金属塩を

用いた場合には，余分な$Cl^-$や$SO_4^{2-}$等の陰イオンが残留し，これらのイオンが最終生成物の不純物となり，また焼結を妨げることもあるが，金属アルコキシドを用いた場合にはそのような問題はない．このような出発原料を用いて薄膜を作るゾル－ゲル法には，次のような特徴がある．

### 4-7-2. ゾル－ゲル法の特徴

1. 高い純度

高機能性を有する薄膜を得るためには，不純物があってはならない．従来のように珪砂や粘土等の天然鉱物を出発原料とした場合では，目的とする固体物質と不純物である固体物質は多くの場合，固溶体を形成しているので，これらを選別することは非常に困難である．しかしながら，ゾル－ゲル法に用いられる出発原料の金属アルコキシドや金属塩等は，それ自体が液体である場合には蒸留により，また固体であれば溶媒に溶かしたうえで再結晶させることなどにより，容易に高純度化することが可能である．

2. 高い均質性

出発原料はそれ自体が液体であり，また固体であっても溶媒に溶かすことにより液体状態にすることが可能である．そのため，原料は原子または分子のオーダーで混合することが可能である．このことを利用して，従来の方法では粉末焼成途上で生成する他組成の化合物を生成することなく，$Ba(OC_3H_7)_2$と$Ti(O-C_5H_{11})_4$を出発原料として$BaTiO_3$が実際に調製されている[4-15), 4-16)]．ゾル－ゲル法を用いるとどのような場合にも，均質な生成物が得られることは限らず，組成の均質な生成物を得るためには色々と工夫が必要である．しかしながら，大きい粒子からなる原料混合物の加熱によってセラミックスを作る従来の方法に比べて組成の均質な生成物が得やすいことは確かである．

3. 低温での合成

通常，焼結は表面エネルギーが大きくなると容易に起こるようになる．そのため，原料を可能な限り微細にするほど表面エネルギーが大きくなり，より低温で焼結が完了するのでエネルギーの節約になる．ゾル－ゲル法では，生成するゲルを構成する粒子がナノサイズであるために表面エネルギーが大きく，細孔を除くための焼結が低い温度で起こることである．従来のように天然鉱物を出発原料とした場合では，ミクロンオーダー以下に出発原料を粉砕するのは非常に困難であるが，ゾル－ゲル法では非常に微細な粉末を得ることが可能である．本研究で用いている$TiO_2$を例にとると，70～300nmの粒径の微粉末原料が得られている．また，生成物が酸化物ガラスやセラミックスの場合にあてはまる．ガラスの例をあげると，パイレックスガラスは，従来1600℃という高温で原料を溶融して作られるが，ゾル－ゲル法で650℃に加熱すればよい．チタン酸バリウムセラミックスは現在工業的には1200℃で焼結されるが，ゾル－ゲル法では800℃で細孔をなくして緻密体にすることができる．このように，従来の方法により低温で合成できることがゾル－ゲル法の大きな利点である．

4. 新しい組成の薄膜の調製

これまでの溶融法では調製できない組成のガラスでも，このゾルーゲル法で作ることが可能になった．組成によっては溶解したり，焼結したりする温度まで加熱すると結晶化，分相，多成分系の分解が起こる．ゾルーゲル法では，これを避けることが可能なので，新しいガラスやセラミックスの作製が可能になる場合がある．このことはゾルーゲル法で初めて作ることができる新しいガラスやセラミックスがあることを示している．ガラスやセラミックスを作るためには1000℃以上あるいは1500℃以上で加熱する必要があり，加熱容器の分解ガスによる不純物の混入が起こりやすい．ゾルーゲル法では，高温まで加熱しなくてよいので，純粋なガラスやセヲミックスを作ることができる．例えば，$ZrO_2-SiO_2$系ガラスは融点が高く，また冷却途上で結晶化しやすいため，これまでの溶融法ではガラスにすることができない．しかしながら，ゾルーゲル法によると，$Zr(O-iso-C_3H_7)_4$と$Si(OC_2H_5)_4$を用いて繊維状，またはバルク状のゲルを作ってこのゲルを焼成することにより，$ZrO_2-SiO_2$系のガラス繊維，バルクガラスが得られる．

5. 複合化

ゾルーゲル法が低温合成法と呼ばれる理由の1つは，出発溶液中に室温に近い低温で加水分解，重合反応を起こさせてできる固化ゲルを最終製品とすることができる点にある．そのため，有機無機ハイブリッド，有機分子・生体分子分散無機ゲルの作製が可能になる．これらの材料はゾルーゲル法の低温合成法を利用することによって初めてできる材料である．ゾルーゲル法では最終加熱温度が従来よりも低くて済むので，高温に耐えられない材料との組み合わせも可能となり，複合化により新しい機能を有する材料が得られる可能性がある．また，出発原料に金属—炭素結合を有するアルコキシドを用いれば，無機と有機の両方の性質をもつ材料もできる．例として，シリコンの柔軟さ，シリカガラスの硬さを併せ持つ材料がケイ酸エチル$[Si(OC_2H_5)_4]$とジメチルジエトキシシラン$[(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2]$から調製することで得られている．他にも，プラスチック基板にコーティングするといった耐熱性の低い他の材料と組み合わせることで，デバイスの素子を作る場合に有利である．基盤にコーティング膜を施すことによって素子を作る例は無数にあるが，ゾルーゲル法を利用すると，セラミックスやガラス膜でも低温にできるので，耐熱性のあまり高くないSi半導体や金属の基板，または，耐熱性の低いプラスチックの膜上にセラミックスコーティングを施すことが可能である．

その他のメリットとしては，微粒子のセラミックスを合成できる前述のディップコーティング法において，2m×5m 程度の大きなガラスを処理することが可能であり，生産効率の向上を図ることができる．

以上のようにゾルーゲル法には多くの利点があり，この特徴を生かし，これまでに多くのバルブ，薄膜，繊維がゾルーゲル法により作られている．

逆にこの方法の短所としては，いわゆる無機塩の原料に比べて金属アルコキシドはやや高価である点，有機膜から無機膜を成膜するので体積収縮が大きい点，細孔，カーボン，

OH 基が残留する点が挙げられる.

表 4-4　ゾルーゲル法による薄膜作製時に用いる出発原料

| 元素 | 出発原料 組成式 | 出発原料 名称 | 薄膜 |
|---|---|---|---|
| Ti | $TiCl_4$ | 塩化チタニウム | $TiO_2$ |
| | Ti（O-iso-$C_3H_7$）4 | チタンテトラ イソプロピルポキシド | |
| Si | $SiCl_4$ | 塩化ケイ素 | $SiO_2$ |
| | Si （$OC_2H_5$） | ケイ酸エチル | |
| | Si（$OCH_3$）43） | ケイ酸メチル | |
| Al | Al （$OC_2H_5$） | アルミナ酸エチル | $Al_2O_3$ |
| | Al（O-iso-$C_3H_7$）3 | アルミニウム イソプロピルポキシド | |
| Zr | Zr（O-Iso-$C_3H_7$）4 | ジルコニウム イソプロピルポキシド | $ZrO_2$ |
| | Zr （$OC_4H_9$） | ジルコン酸ブチル | |
| B | B （ $OCH_3$ ） | ホウ酸メチル | $B_2O_3$ |
| Na | $NaOCH_3$ | メチル酸ナトリウム | $Na_2O$ |

### 4-8.　$TiO_2$ 薄膜の作製

ここから，これまで紹介してきたゾルーゲル・ディップコーティング法を用いた本研究の光触媒薄膜作製方法について，準備から銅管の焼成までの手順を紹介する.

（1）基材の準備

・銅管（50mmL.×41.3mmO.D.×1.2mmT.）（改質実験用）

本研究では水道用銅管（JWWA H101，40A Cu 成分 99.90%）を使用した．購入時の製品寸法は 41.3mmO.D.×1.2mmT.×4,000mmL.である．これをチューブカッターで 50mmL.にカッティングした.

・塩酸水溶液（HCl：200ml+$H_2O$：1,000ml）でエッチングを行う.

（本研究では，ホーロー容器（3L）に上記水溶液を入れて，7分程銅管を浸漬した.）

・超音波洗浄機で水洗いした後，水分をふき取る.

・最後にアセトンでふき取る.

(2) 薬品の準備（200ml ビーカーの場合）

・チタンイソプロポキシド（Ti（O-i-$C_3H_7$）$_4$，分子量 284.22g/mol；以下 TIP と省略する）を 0.3mol 量り取る.

・無水エタノール（$C_2H_5OH$，分子量 46g/mol）を 2.4mol 量り取る.

・蒸留水（$H_2O$，分子量 18g/mol）を 0.3mol 量り取る.

・塩酸（HCl，分子量 36.5g/mol）を 0.07mol 量り取る.

（重要なのは溶液比であり，比を一定に保てばビーカーに応じて量は変更可能）

(3) ゾルーゲル法による $TiO_2$ ゾルの作製（図 4-8 に実験装置概要を示す）

(i) ビーカーへ TIP と $C_2H_5OH$ を所定量の半分入れ，マグネチックスターラーで室温にて約 10 分間攪拌する．この時，溶液はアルミホイルなどで密閉し，外気と触れさせないようにする必要がある.

(ii) 残りの $C_2H_5OH$，$H_2O$，HCl を別のビーカーへ入れ，室温にて 1-2 分攪拌する.

(注) このとき，一時的に TIP と $C_2H_5OH$ の攪拌を中断してもよい．ただし，攪拌時に用いるマグネットは (i) とは別のものを使用する.

(iii) 攪拌中の (i) の混合液を水浴に漬け，(ii) の混合液をビュレットを用いて (i) の混合液へ一滴ずつ加える．ただし，最初の 10 分間は 2 秒に 1 滴ぐらい加え，様子を見ながら 1 時間ほどかけて滴下し，加水分解を行わせる.

(注) 一滴落とすと白濁が生じるものの攪拌しているので濁りはすぐ消えるはずであるが，途中で白濁が消えなくなったら一度全部加える．最後まで加えても白濁が消えなければ，HCl 量が不足しているので HCl 量を増やし，最初からやり直す.

(iv) 滴下の終わった溶液を水浴から離して，室温で中栓付きのガラス瓶にて密閉し，黒いカバー等をして光が入らないようにして半日程度攪拌を行う.

（ビーカーにサランラップやアルミホイルを被せて保存するよりもより密閉性の高い容器を用いる方がゲル化を少しでも遅らせられる.）

以上の操作で透明な $TiO_2$ ゾルができるが，多少の濁りがあってもかまわない．言い換えると，黄色味の帯びた溶液ができる場合があるが，十分コーティングに利用できる.

次に光触媒粉末混入 $TiO_2$ ゾル液作製について述べる．本研究では，$TiO_2$ 粉末をゾル液中に混入して基材に担持することで，コーティング回数増加と同様の光触媒量の増加をさせている．加えて，コーティング回数の増加に伴う光触媒薄膜作製時間の増加は様々な外的要因を招く恐れがあり，より簡略な方法で薄膜を作製するため，光触媒粉末をゾル液に混入して薄膜作製を行っている.

光触媒粉末混入 $TiO_2$ ゾル液作製工程を (a) - (c) に示す.

(a) $TiO_2$ 薄膜の作製の工程 (3) の (iv) におけるビュレットの滴下終了後，TIP の

質量を基準にした混入量の粉末を量り取る．本実験では 284.22g/mol の 0.3mol，すなわち 85.2g を基準にした混入量である．今後第 6 章以降，光触媒粉末混入量（*R*）と表記するのは，この 85.2g に対する混入粉末質量割合を意味する．（例：光触媒粉末混入量（*R*）=1wt%なら 0.85g 混入している．）

(b) 量り取った粉末を滴下の終わったゾル液のビーカーに投入し，水を張った超音波洗浄機に，粉末を分散させるため 30 分程かける．

(c) 超音波洗浄終了後，室温にてマグネチックスターラーで半日程度攪拌する．溶液はアルミホイル等で密閉し，光や外気と触れさせないようにする必要がある．このときもゾル－ゲル法による $TiO_2$ ゾルの作製の（iv）と同様に中栓付きのガラス瓶にて密閉し，黒いカバー等をして光が入らないようにして，半日程度攪拌を行う．（攪拌後は図 4-7 の乳白色のゾル液が出来上がる．）

また，金属担持光触媒粉末を混入した実験ではこのゾル液に金属担持光触媒を混入するが，その詳細な条件等については第 6 章に記載する．

図 4-7　$TiO_2$ 粉末，ゾル液，ならびに混入ゾル液

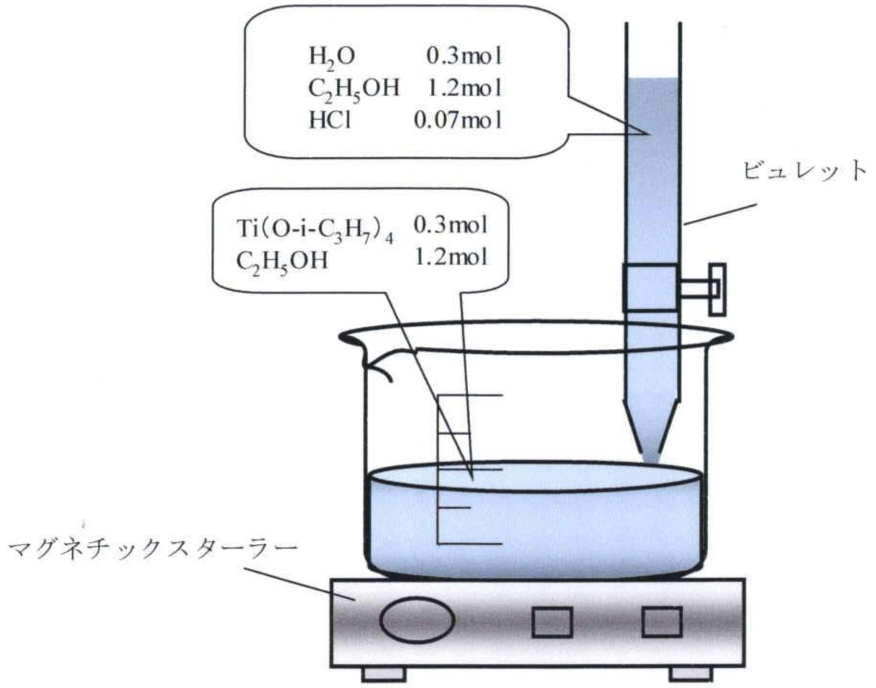



図 4-8　ゾル-ゲル法の概略

(4) ディップコーティング法による薄膜の生成

(i) 銅管を図 4-9 のように設置し，(3) で作製したゾル溶液の中へ電動アクチュエータ（オリエンタルモーター社製，LINEAR HEAD 2LF25N-2GEAR HEAD 2GN10XK, SPEED CONTROL MOTOR MSM206-411 を組み合わせた装置）にて 1.5mm/s（900rpm）の速度で浸し，溶液中に約 1 分間浸した後，引き続き 0.25mm/s（120rpm）の速度で引き上げる．なお，均一な薄膜を作製するためには引き上げ速度が特に重要であり，遅くすればするほど膜厚が薄くなる．また，この引き下げ，引き上げ速度は常に一定の速度を保つことが必要である．

（注）均質な薄膜を得るために，引き上げ速度は引き下げ速度より遅くする必要がある．

(ii) 引き上げ後，室温にて 7 分間乾燥する（ゲル化）．

(iii) 乾燥後，図 4-10 に示す加熱炉（サーモライン社製；FB1314M）にて，所定の時間，温度で加熱する．

（この時の加熱時間を焼成時間[s]，加熱温度を焼成温度[K]と呼ぶ．第 6 章以降では焼成時間（Firing Duration Time）を *FD*，焼成温度（Firing Temperature）を *FT* と表記する．）

(iv) 加熱の終わった基板を加熱炉から取り出す．以上の操作により $TiO_2$ 薄膜が完成するが，室温にて十分温度を下げつつ乾燥させる必要がある．

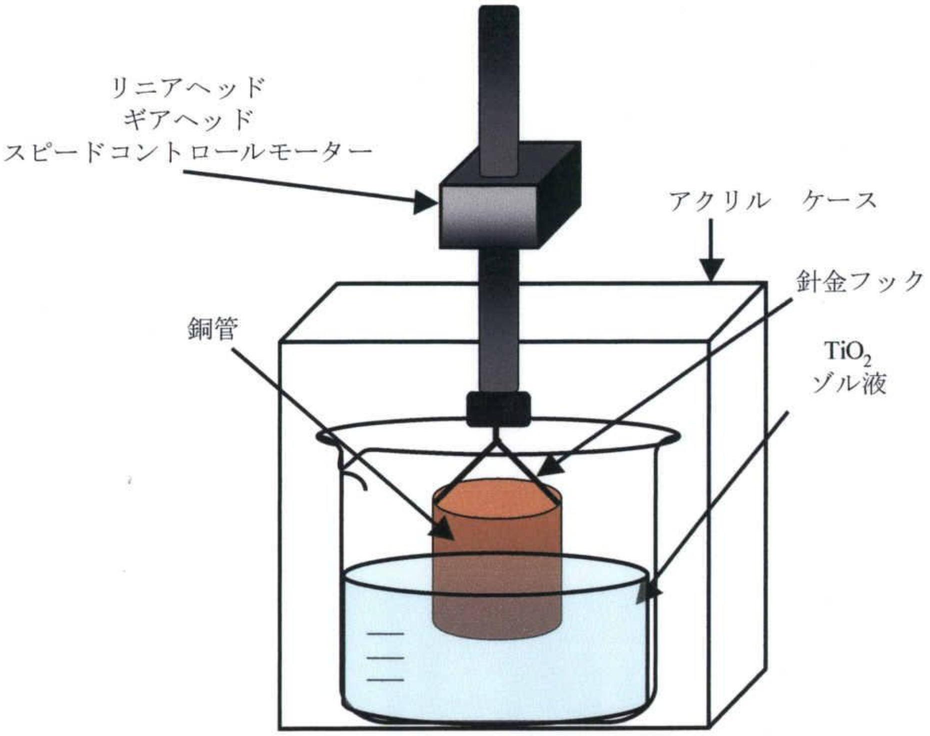



図 4-9　ディップコーティング装置

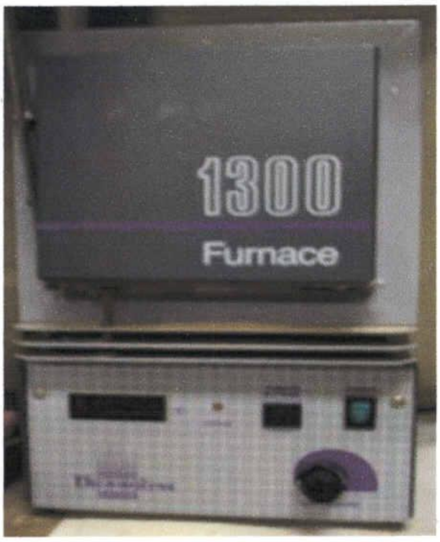



図 4-10　加熱炉（サーモライン社製；FB1314M）

神谷[4-17), 4-18)]らの報告によると，この操作により一回のコーティングで約 0.02-0.1μm の厚さの薄膜を得ることができる．さらに（i）-（iii）の操作を繰り返すこと（以下「コーティング回数の変化」と呼ぶ）により，任意の厚さの薄膜を得ることができ，さらに表面状態の変化や光触媒効果の変化も期待できる．また，ディップコーティング法では引き上げ

速度を一定にし，極めて遅い速度で引き上げているため，基板上に均等に薄膜をコーティングできる．

# 第 5 章　分析機器


**5-1.** はじめに

**5-2.** クロマトグラフ

**5-3.** ガスクロマトグラフの基本構成

**5-4.** 検出器

**5-5.** 原理と基礎理論

**5-6.** 定量分析

**5-7.** 光触媒リアクター内強度分布

**5-8.** X 線回折装置

## 5-1. はじめに

本研究の光触媒反応は化学反応である．出発点は励起電子による還元と正孔による酸化であり，これらをきっかけに様々な反応が進行する．よって，光触媒反応の解析には化学分析は欠かすことはできない．化学分析[5-1]は大きく分けると定性分析と定量分析に分けられる．化学分析とは，化学物質の量を求めることである．最初の段階はその化学物質が何であるかという定性分析，すなわち同定である．新たな化学反応系についてどのような反応が起こっているかを調べるときにまず，クロマトグラフフィーを用いることが多い．反応原料および生成物として可能性のある化学物質（標品）を購入あるいは調整し，これをクロマトグラフフィー分析した結果と，実際の反応混合物の結果を比べる手法である．（ただし，後に記載する保持時間等のデータが標品と一致したからといって，反応で何ができたかを知ることができると考えるのは誤りで，単に推定したに過ぎないとうことに留意する必要がある．）定性分析によって化学物質を同定できた時に，その量を測定するのが定量分析である．原料や生成物の量を知ることによって，反応の効率や速度を求めることができる．

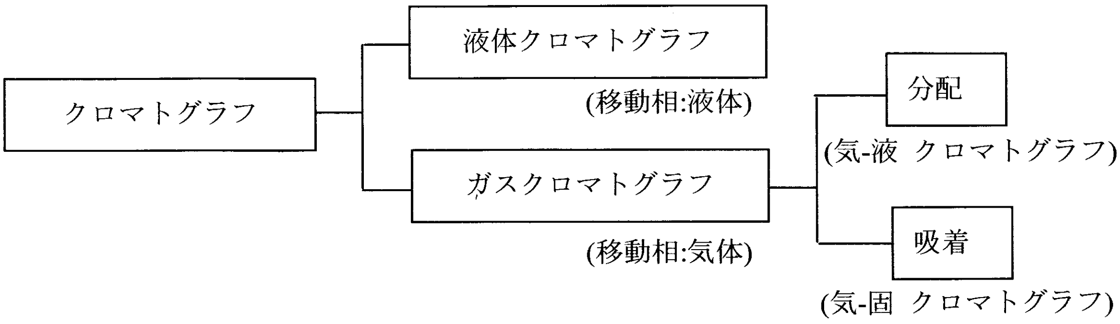
本研究では反応物（$CO_2$，$H_2O$）や第 6 章で述べる化学反応式を基に，標品を用いたクロマトグラフィーによる燃料種の同定（正確には推定）と定量分析にガスクロマトグラフ[5-2), 5-3),5-4]を用いた．そこで，以下よりこれらの分析機器の基礎，原理，特徴について述べることとする．詳細な測定結果及び考察等は第 6 章の実験結果と考察で述べる．

## 5-2. クロマトグラフ

### 5-2-1. クロマトグラフの分類

クロマトグラフとは，固定相と移動相より成る平衡の場において，試料の各成分の両相への相互作用の大きさに差があることを利用し，各々の成分を分離する方法である．その中で，移動相に気体を用いる方法をガスクロマトグラフ，液体を用いる方法を液体クロマトグラフといい，表 5-1 に分類表を示す．ここで，ガスクロマトグラフで分析できるための条件としては，試料成分が移動相の気体中で移動できるものでなければならない．気体中で移動できるものとは，気体そのものか，温度をかけることによって揮発して気体になるものである．

表5-1　クロマトグラフの分類




### 5-2-2. クロマトグラフの特徴

ガスクロマトグラフの第1の特徴は，キャピラリーカラムを使用することによって非常に高理論段数となるために，他のクロマトグラフと比較して分離が良いということである．例えばガソリンのような多成分混合体の分析に最も適している．2番目の特徴としてカラムの種類が多いということである．従って，分析目的に最適の条件を選択することができる．3番目の特徴は高感度で，汎用性あるいは選択性をもつ検出器が利用できるため，微量分析が可能である．四番目の特徴として操作が簡単である．据え付けや条件設定が完了すれば，サンプルを注入してスタートボタンを押すだけで，後はデータの打ち出しまですべて操作を行うことができる．さらに，オートサンプラーを使用すれば，数十検体ものサンプルがスタートボタンを押すだけで分析することが可能といった特徴がある．

## 5-3. ガスクロマトグラフの基本構成

ガスクロマトグラフは，図5-1に示すように高圧ガスボンベ，試料導入部，分離カラム，検出器，記録計から成り，これにガスの流量と，試料導入部・分離カラム・検出器の各部の温度を制御する部分，検出器の信号を適当な大きさの電圧信号に変換して記録計に送る部分が加わる．試料導入部，分離カラム，検出器の各部分と制御部が一体化されたものがガスクロマトグラフであり，その写真を図5-2に示す．高圧ボンベから圧力を調整した上で連続的に一定の流速で送られるキャリヤガスの流れの中に，試料導入部から試料が注入される．試料は速やかに気化され，キャリヤガスによって運ばれて分離カラムに入る．分離カラムには吸着剤が詰められている．キャリヤガスはこれらの充填物の表面に接触しながら，隙間を通り抜けてカラムの入口から出口に向かって流れる．キャリヤガスと固定相が接触する境界面では気相から固定相への試料成分の溶解，固定相からキャリヤガス中への気化が起こり，試料成分は両相に一定の割合で分配される．分配を繰り返しながら，カラム内を移動し，その出口を後にした試料成分は検出器に応答し検出される．キャリヤガスと試料成分の性質の違いがここで電気的な信号に変えられる．さらに，適度な大きさの電圧信号に変換された後，クロマトコーダ（記録計：図5-3）に送られる．試料の注入と同時に記録紙を動かすと各成分はガウス型のピークを描き，ガスクロマトグラムが得られる．

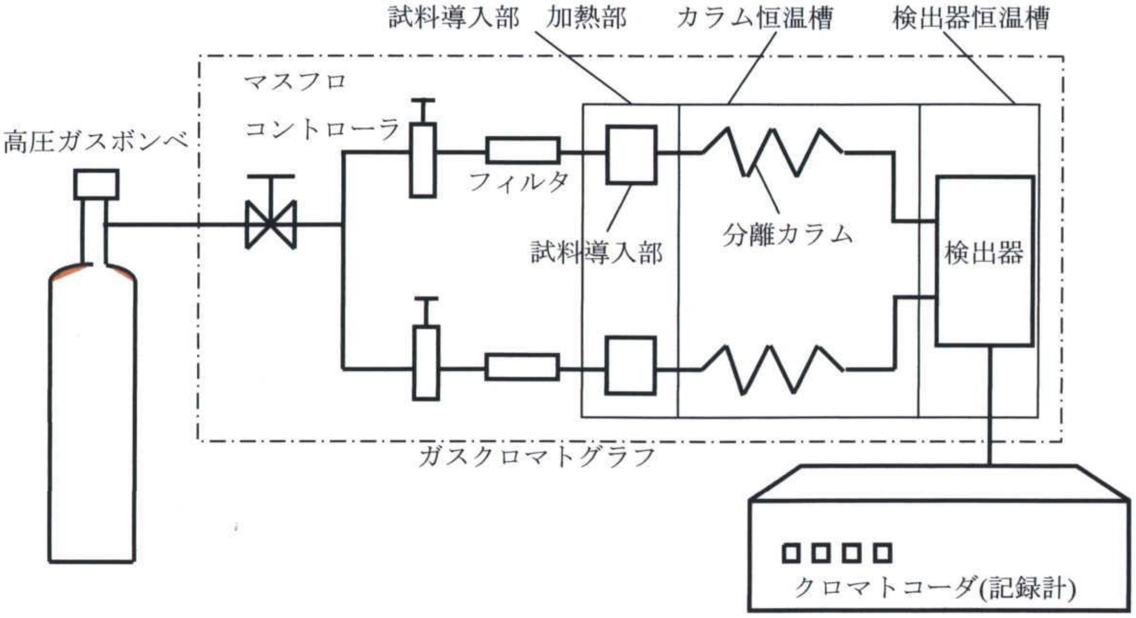



図 5-1　ガスクロマトグラフの構造

図 5-2　ガスクロマトグラフ

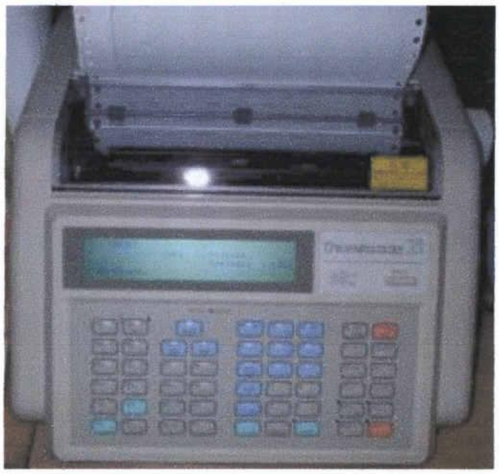


図 5-3　クロマトコーダ

また，ガスクロマトグラフにはキャリヤガス（メイクアップガス）として窒素 $N_2$，アルゴン Ar，ヘリウム He が用いられる．気体の種類によって粘度や移動相中での試料成分が異なるので，カラム入口でのキャリヤガスの圧力やカラム性能（ピークの広がり）は用いる気体によって変わるが，キャリヤガスの選択は使用される検出器によって決まる．本研究では炭化水素分析で最も用いられているキャリヤガスとして He を使用した．ここでキャリヤガスは調圧器によって 3-5kg/cm$^2$ に下げられてからガスクロマトグラフに送られ，流量計にて流量（約 14-15ml/min）を設定する．キャリヤガスを用いる時には，ガス中の不純物（炭化水素，水等）に注意する必要がある．不純物によってノイズレベルが高くなったり，安定性が低下すること

もある．これらを除去するためにシリカゲル等を充填したフィルタが試料導入部の前に取り付けられているので，時々交換を行う必要がある．

次に試料導入部について述べる．本研究ではパックドカラム（以下カラムと省略する．またカラムについては5-5節で述べる）内にシリンジの先を入れて試料を全量注入できるオンカラム注入法を用いた．特徴は，インサートの注入口ゴム栓側の端からキャリヤガスが流れ込み，カラム入口に向かって滑らかに流れる構造である．熱に不安定な試料や極性が高く吸着されやすい試料を扱う場合は，試料注入部の内壁をガラス壁にする必要がある．試料は，100-1000μlのマイクロシリンジを用いてセプタムを介して注入する．再現性良く試料を注入するためには適正な容量のシリンジを選ぶことが重要である．試料導入部のセプタムに注射針を刺し込むと針が加熱されるために注入後針の中に残っている試料も気化される．正確に再現性良く注入するためには，注射針の容積に相当する体積を吸い込み，所定の容量まで（例えば100μl）希釈した後，注入口セプタムを介して試料を注入し，測定を行う．

## 5-4.　検出器

### 5-4-1.　検出器の特性

分離カラムから溶出した試料成分が検出器に入ると，刻々と変化する溶出量に応じた大きさの電気信号が出力され，電気的処理の後，記録紙上にクロマトグラムが描かれる．キャリヤガスと試料成分の間の違いをある大きさの電気信号に変換できれば，目的とする試料成分が検出できる．現在よく利用されている検出器を表5-2に示す．

表5-2　検出器の種類と選択性

| | 検出器 | 選択性 |
|---|---|---|
| **TCD** | (Thermal Conductivity Detector: 熱伝導度型検出器) | 無し |
| **FID** | (Flame Ionization Detector: 水素炎イオン化検出器) | 有機化合物 |
| **ECD** | (Electron Capture Detector: 電子捕獲型検出器) | ハロゲン，S,N,O原子 |
| **PID** | (Photo Ionization Detector: 光イオン化検出器) | 分子のイオン化電圧 |
| **FPD** | (Flame Photometric Detector: フレーム光度型検出器) | S,P原子 |
| **MS** | (Mass Spectrometer: 質量分析計) | 分子の質量スペクトル |

### 5-4-2.　濃度測定型と質量測定型検出器

検出器が測定試料物質の何から信号を取り出しているかによって，測定室内の試料の濃度に応じた大きさの信号を出力する検出器と，単位時間に測定室を通過する試料分子の数に応じた信号を出力する検出器に分類することができる．前者を濃度測定型，後者を質量測定型検出器と呼ぶ．

### 5-4-3. 水素炎イオン化検出器（Flame Ionization Detector：FID）

ほとんど全ての有機物に応答し，しかも TCD に比べて桁違いに高い応答を示すため，現在，最も広く使われている検出器である．FID は TCD と異なり質量測定型の検出器である．図 5-4 に略図を示す．カラムから流出するキャリヤガス（主に He）に水素 $H_2$ を混合し，ノズルから噴出させる．一方では，検出器の側部から空気を供給して，ノズルの先端で点火して水素炎を作る．電気的にはノズルに負の電圧（約-300V）をかけ，コレクター電極を正極としている．カラムからキャリヤガスしか流れてこないときには炎の中ではほとんどイオンの主成は認められない．炭化水素などの有機物が溶出してくると炎の中で一部が熱分解や水素化反応の後 CH ラジカルを生み，以下のイオン化反応によって陽イオンと電子を生成する．

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^- \qquad (5\text{-}1)$$

水素の燃焼生成物である水分子によるプロトン（$H^+$）引き抜き反応が速やかに起こって上式から生じた陽イオンからは $H_3O^+$ が生成し，電子からは水などに捕捉され負イオンになる．溶出物が炭化水素である場合には，炭素原子に換算して約 10 万個の炭素原子について一個の割合でイオンを生じる．キャリヤガスのみが溶出している時に比べて，大きな電流が炎をはさんで二つの電極の間を流れるので，このイオン電流を増幅すると単位時間に炎の中に流れ込んだ分子の数に比例した信号が得られる．

FID の性能を十分に発揮させるためには，キャリヤガスと水素の圧力比，空気の圧力を的確に調節する．キャリヤガスがカラムから流出してくる時の信号は極めて小さく，温度やキャリヤガス流速等測定条件の変動の影響を受けにくく安定して使用できる．そのため，本研究では圧力（ゲージ圧）を各々，He：5kgf/cm$^2$，　$H_2$：3kgf/cm$^2$，Air：4kgf/cm$^2$ と調節した．

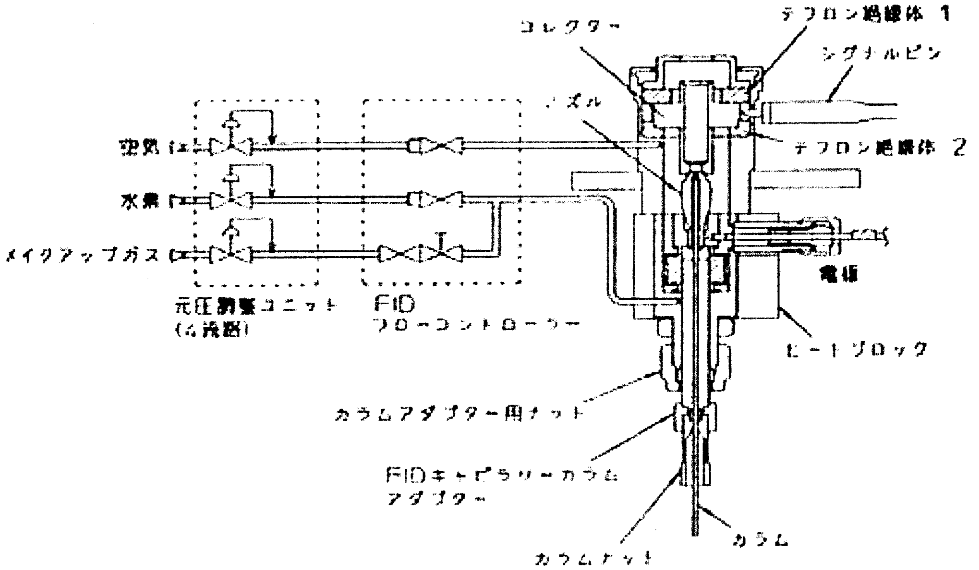



図 5-4　FID 検出器の概略

### 5-4-4. メタナイザー

TCD では微量 CO，$CO_2$ 分析は行えず，また FID では有機化合物の分析しかできない．しかしながら，本研究では反応スキーム上，CO が生成しているのでそれを検出する必要があった．図 5-5 に示すメタナイザー（GL サイエンス製　MT221）では，Ni 触媒を利用して CO，$CO_2$ を $CH_4$ 化することで FID による高感度分析を行うことができる．またこのメタナイザーは，現在使用中のカラム出口と FID の間に取り付けるだけで使用できる特徴を有する．メタナイザーでは反応炉温度と還元率（$CH_4$ 化）の関係は CO と $CO_2$ では異なることから，実験では CO の還元率が比較的高い 450℃に設定しているが，100%還元されていないことに注意しなければならない．

図 5-5　メタナイザー写真（左：反応炉，右：ヒートコントローラー）

### 5-4-5. メタナイザー切り換え回路

先に述べたように，本研究では FID，FID とメタナイザーを組み合わせた形，それぞれを用いて炭化水素系，CO の測定を行っている．しかしながら，5-5-2 節で説明する保持時間の値が CO と $CH_4$ では 1.2 付近と非常に近い値となり，不分離状態が生じる．そこで，図 5-6，5-7 に示す FID のみの測定と FID とメタナイザーを組み合わせた形による測定の両方を可能とした切り換え回路によって，この問題を解決した．

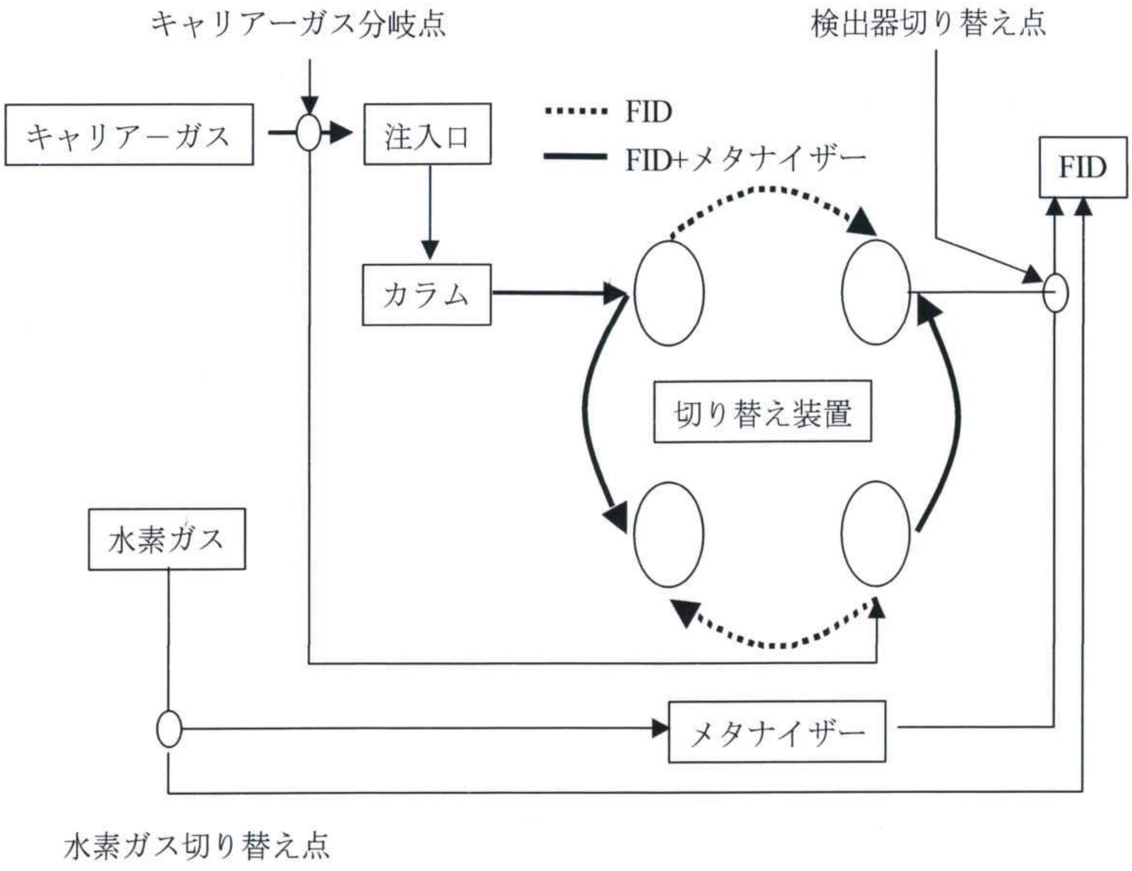



図 5-6　切り替え装置接続方法

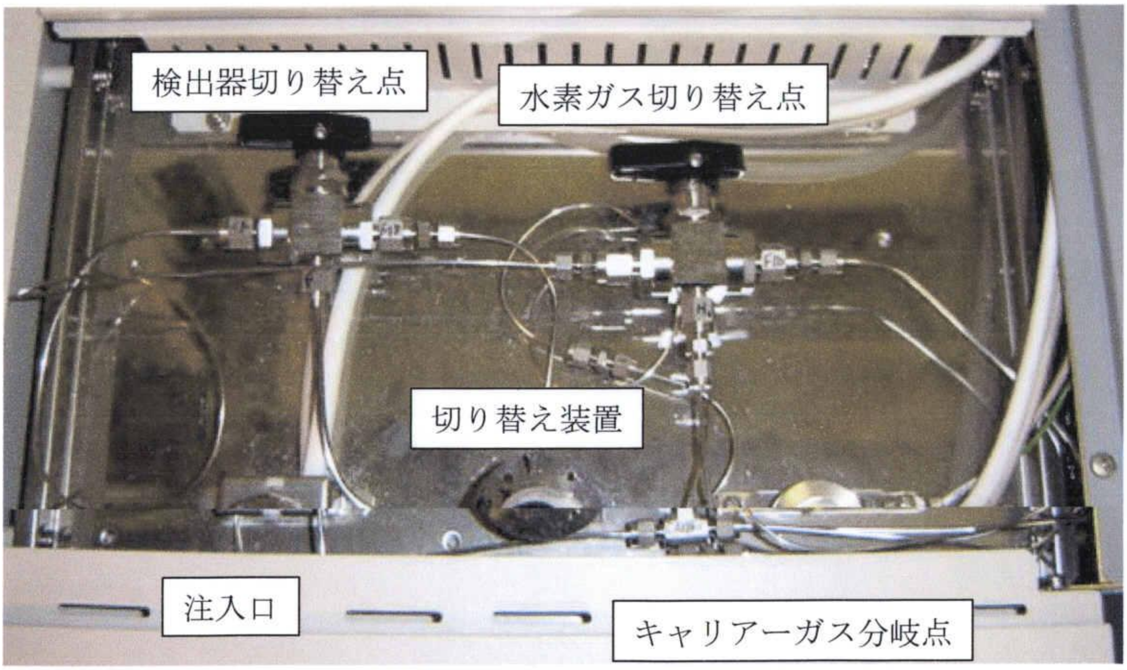



図 5-7　切り替え装置

## 5-5.　原理と基礎理論

### 5-5-1.　分離の仕組み

試料注入部で気化した試料混合物は，キャリヤガスによって運ばれ，カラムに入る．カラムを図 5-8 に示す．カラム中では，試料成分とカラム中の固定相との相互作用（吸着，分配）により各成分が選択的に遅延され，検出器までの到達時間に差が表れて分離が達成される．その概略図を図 5-9 に示す．

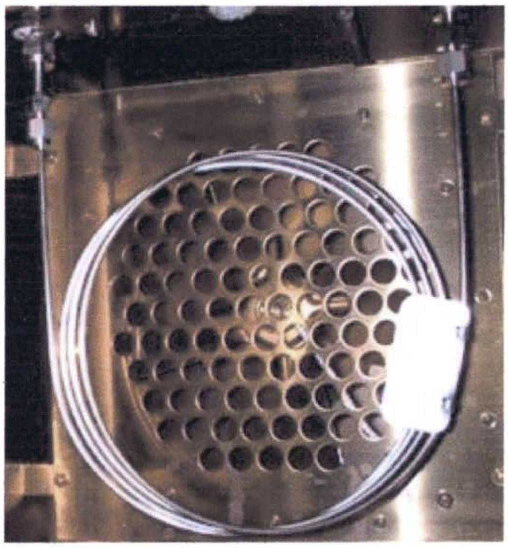


図 5-8　カラム

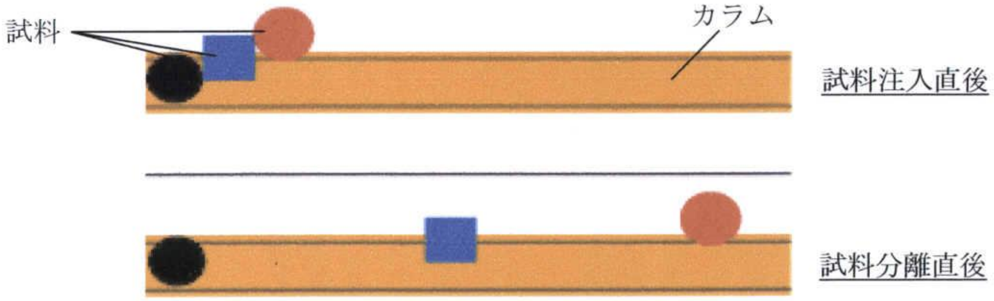



図 5-9　分離の仕組み

上図に示したように，試料注入直後では試料は混合物のままであるのに対し，試料が分離されると混合物だった試料は各々の成分に変換される．ここで注目したいのが，試料の分離に差があるということであり，以下の節で述べる．

### 5-5-2.　保持時間，補正保持時間，保持値

試料をカラムに注入してから各溶質が検出されるまでの時間を保持時間（$t_R$）という．これは，実験条件を一定にしておくと各成分に対して特性的な値を示す．もし理想的に分離が行わ

れた場合には，成分ごとに独立したピークがクロマトグラム上に現れるのでピークの数から試料中に存在する成分の数を知ることができる．図5-10にA，B，Cの3成分より成る混合物について仮想的なクロマトグラムを示す．図の中には固定相に全く保持されない成分の保持時間$t_0$も示されているが，これはキャリヤガスがカラムを通過するのに要する時間である．この保持時間は，溶質が液相に溶解していた時間（補正保持時間：$t_R'$）とキャリヤガスによりカラム内を移動していた時間$t_0$の合計になる．$t_0$は，カラムに保持されない化合物（メタン，空気など）を注入し，その溶質時間を測定することで求められる．カラム出口で測定されたキャリヤガスの流速$F_0$[cm$^3$/s]を測定してこれに$t_R$を乗じた値は保持容量$V_R$と呼ばれ，クロマトグラムを解析する場合に基本的な値として用いられる．

$$V_R = t_R F_0 \tag{5-2}$$

$t_R$や$V_R$の他に標準物質のピークの値を基準にとって表した相対的な保持値も用いられる．試料中の成分$X$の保持値を測定するために試料に標準物質$S$を少量添加してからクロマトグラムを描く．$X$の調整保持時間を$t'_{R,X}$，標準物質のそれを$t'_{R,S}$とすると，相対保持値$\alpha$）は次式によって定義できる．

$$\alpha = \frac{t'_{R,X}}{t'_{R,S}} \tag{5-3}$$

キャリヤガスは通常数気圧の圧力でカラム入口から導入され，カラム出口から大気圧の下でカラム外に放出される．カラム内でこのような圧力勾配のためにキャリヤガスの質量流量[mol/s]（カラム断面を単位時間に通過するモル数）はカラム内のどこで測っても同じであるが，流速$F$[cm$^3$/s]は入口から出口の方にいくほど大きくなる．このことは，出口での保持容量$V_R$は，試料成分をカラム入口から出口まで移動させるために要するキャリヤガスの体積より大きな値になっていることを意味している．真の保持容量（カラム内の平均圧力の下における）を求めるためには，次の式で圧力勾配補正因子$j$を計算し，$V_R$に乗じて$V_R^0$を計算する．

$$j = \frac{3(P_i / P_0)^2 - 1}{2(P_i / P_0)^3 - 1} \tag{5-4}$$

$$V_R^0 = jV_R \tag{5-5}$$

ここで，$P_i$，$P_0$はカラム入口および出口（大気圧）における圧力である．$V_R^0$は圧力補正保持容量と呼ばれる．$j$は1より小さい値であり，$P_i/P_0$の比が大きくなるほど減少する．またこの式と以下の式から，より正確なカラムの流量$F$を求めることができる．

$$u = \frac{L}{T_0} \qquad (5\text{-}6)$$

$$F = \frac{60\pi r^2 u}{j} \qquad (5\text{-}7)$$

$u$:カラム平均線速度[cm/sec]
$t_0$:メタンのリテンションタイム[sec]
$L$:カラム長 [cm]
$r$:カラム半径[cm]

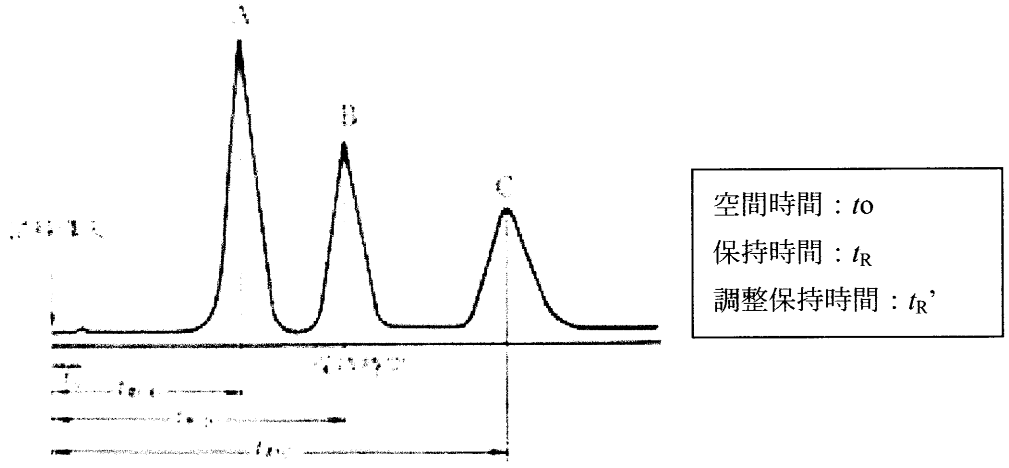



図 5-10　保持時間，補正保持時間，保持比

**5-5-3.** カラムの効率

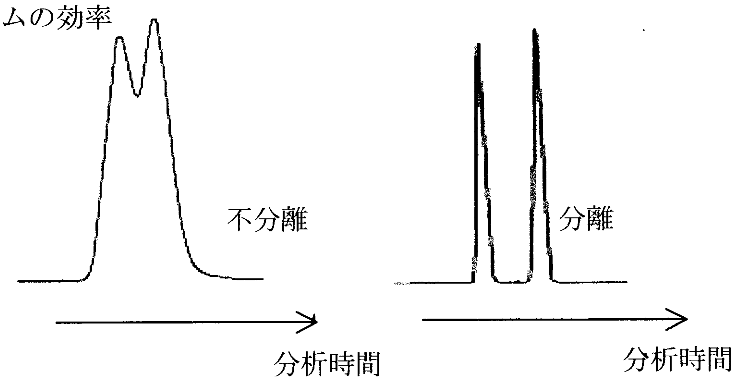



図 5-11　検出ガスの不分離と分離

図 5-11 に検出ガスの不分離と分離の図を示す. 2 つのクロマトグラムはどちらも 2 成分が全く同じ間隔で溶出している. しかしながら, 一方は完全に分離しているが, もう一方は不分離である. これは, 分析に使われたカラムの性能の違いによるものである. 溶出するピークが鋭いほど性能の高いカラムである. カラムの性能を表す方法としてよく用いられるのが理論段数である. 理論段数について以下に示す.

$$N = \frac{16(Tr)^2}{W^2} = 5.545 \times \frac{(Tr)^2}{(W_{1/2})^2} \qquad (5\text{-}8)$$

$$W = 0.9394 \times \frac{\text{面積値}}{\text{高さ値}} \qquad (5\text{-}9)$$

$$HETP = \frac{L}{N} \qquad (5\text{-}10)$$

| |
|---|
| $N$:理論段数　$W_{1/2}$:半値幅　$W$:ベースライン幅　$Tr$:保持時間　$L$:カラム長さ（mm） |

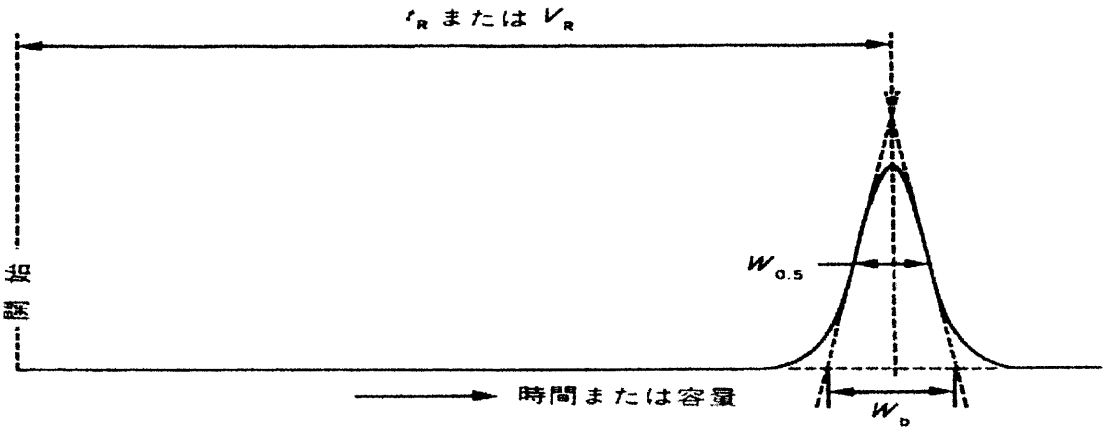



図 5-12　GC から得られる理論的ピーク

図 5-12 に示すように，ピークが実際に現れる波形は実線のみであり，破線はそのピークに相当する三角形を表している．$W_{1/2}$ は予測される線と実際の曲線との間の変曲点で測るので良い近似を与える．よってクロマトグラム上のピークから $N$ を計算するとき，$W_{1/2}$ を用いることにより精度が高くなる．また，カラム長さを理論段数で割ったものを理論段相当高さ（カラムの効率をあらわす尺度）HETP と呼び，1 理論段数あたりのカラム長さを示す．理論段数の大きいカラム，すなわち HETP の小さなカラムが性能の良いカラムとなる．性能の良いカラムとは，ピークの広がりが小さいものを指す．

## 5-6.　定量分析

### 5-6-1.　積分法によるピーク面積測定

現在，デジタルインテグレータにより記録計を通さずに直接検出器の信号からピーク面積を求めているのが多く，その測定精度は約 0.1%と非常に精度が高い．デジタルインテグレータでは検出器からの信号は直接取り込まれ，増幅器によりある電圧にまで増幅する．この電圧は，単位時間あたりのパルス発生数が，入力電圧に比例するような特性を持つ電圧-周波数変換器によって，パルス列に変換される．発生したパルス列を計数器で計数することによって面積が求められる．

ピークの検出は，増幅器の出力電圧を微分し，ピーク信号の傾きを測定することによって行

われる．正の傾きが設定された値以上になった時がピークの開始点となり，計数器をクリアした後パルスの計数が始まる．また，負の傾きが設定された値以下になった時がピークの終了点となり，パルスの計数が停止され，計数されたカウント数はメモリーに保存されるか，印字されてピーク面積の測定は終了する．さらに，傾きがゼロになる時はピークの頂上が検出器を通過する時間を表しているので，この時間から保持時間を知ることもできる．

### 5-6-2. 絶対検量線法による検量線の作成

絶対検量線法とはガスクロマトグラフでの分析結果を出力させるために最も用いられている方法である．分析対象となる成分の標準試料を用意して，その一定量を正確にマイクロシリンジで採取して分離カラムに注入する．標準試料の重量値（既知量）を縦軸に，検出されるピーク面積値または高さ値を横軸にとり，それをグラフに出力し，検量線を作成する．その後同条件のもとで未知試料の一定量を正確に注入して標準試料中の対応ピークと比較し，未知試料の含有成分の重量値を求める方法である．以下に本研究で CO，$CH_4$，$C_2H_4$，$C_2H_6$ の検量線を作成するために用いた方法を述べる．

用いた標準ガス

・CO：30,000 ppmV（$CO_2$：97vol% +CO：3vol% ）

・$CH_4$：100ppmV，　$C_2H_6$：100ppmV，$C_2H_4$：101ppmV+窒素バランスから成る標準ガス

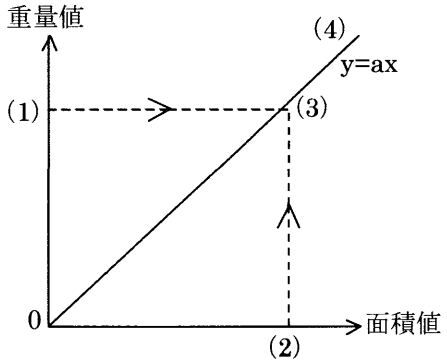


図5-13　検量線の作成

(1) グラフの縦軸に標準試料の重量値をとる．例えば $CH_4$ の場合は 100 を縦軸にとる．

(2) 標準ガスを注入し，グラフの横軸にクロマトコーダから出力された面積値または高さ値を横軸にとる．

(3) (1) と (2) の交点をとる．

(4) 原点と (3) を一次直線 $y=ax$ で結ぶ．これにより検量線の傾き $a$ が得られる．

重量値を $CO_i$，面積値を $A_i$ とすると，検量線の傾き $CF_i$ は

$$CF_i = \frac{CO_i}{A_i} \tag{5-11}$$

となり，この式から得られる $CF_i$ と $CO_i$ をクロマトコーダに入力すれば検量線を作成することができ，未知試料のガスを注入した時の成分の重量値を知ることができる．以下に，標準ガスで検量線を作成した後で未知試料を注入した場合について述べる．

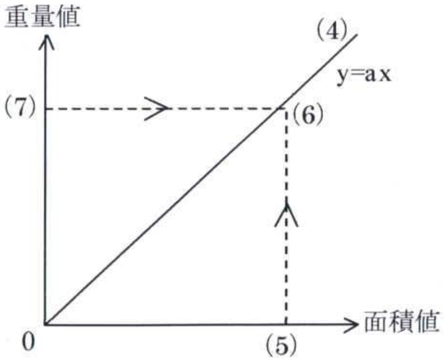
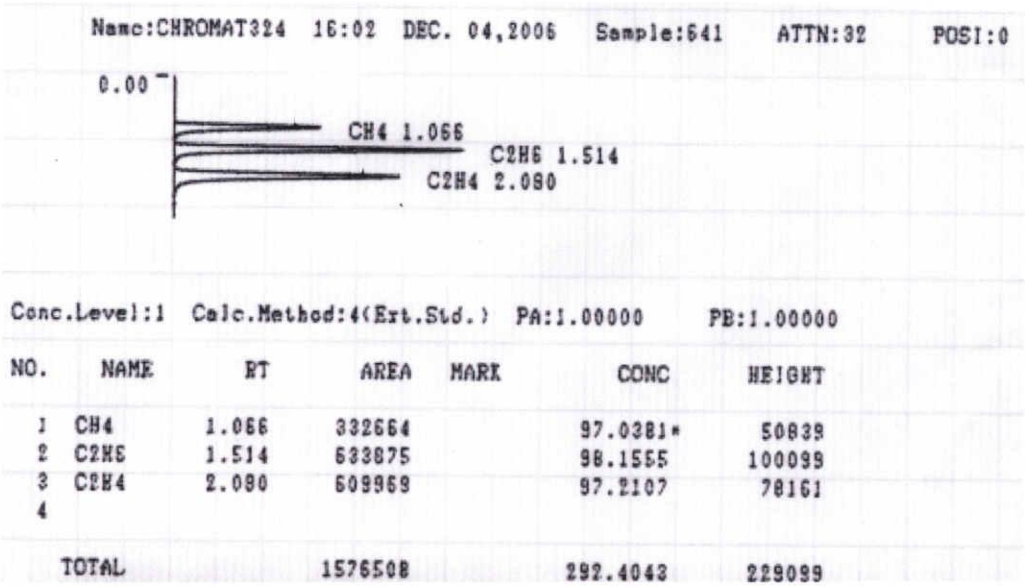


図5-14　未知試料の測定

(5) 未知試料を注入し，クロマトコーダから検出された面積値を (4) で作成した検量線グラフの横軸にとる．
(6) 検量線との交点をとる．
(7) (6) の交点から縦軸に交わるところが未知試料で求めようとしている重量値になる．

このようにして標準ガスから検量線を作成することにより，未知試料においても重量値を知ることができる．標準ガス ($CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_4$) を注入した時の検出データを図 5-15 に示す．




Conc.Level:1　Calc.Method:4(Ext.Std.)　PA:1.00000　PB:1.00000

| NO. | NAME | RT | AREA | MARK | CONC | HEIGHT |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | CH4 | 1.066 | 332664 | | 97.0381* | 50839 |
| 2 | C2H6 | 1.514 | 633875 | | 98.1555 | 100099 |
| 3 | C2H4 | 2.080 | 609969 | | 97.2107 | 78161 |
| 4 | | | | | | |
| TOTAL | | | 1576508 | | 292.4043 | 229099 |

図 5-15　クロマトコーダによる検出データ

上から 1, 2, 3 と記してあるピークが各々検出された化学種で，ここでは $CH_4$, $C_2H_4$, $C_2H_6$ が検出される．

RT はリテンションタイム（保持時間）であり，5-5-2 節で述べたとおりである．RT の単位は[min]である．ここでは，$CH_4$ が最も早く検出され，次いで $C_2H_6$, $C_2H_4$ という順序で検出される．AREA は標準ガスを注入した時に検出された化学種の面積値である．CONC は濃度値であり，標準ガスに記してある既知量ではないが，これは必然的に起こる測定誤差であり，その範囲は約 10%以内であることが望ましい．HEIGHT は検出された化学種のピーク高さ値である．

表 5-3　$CF_i$計算結果

| | RT | $CF_i$(CONC/AREA) |
|---|---|---|
| CO | 1.205 | $1.64\times10^{-2}$ |
| $CH_4$ | 1.194 | $1.77\times10^{-4}$ |
| $C_2H_4$ | 2.298 | $9.78\times10^{-5}$ |
| $C_2H_6$ | 1.669 | $9.36\times10^{-5}$ |

このようにして得られた各々の $CF_i$ の値と既知量の CONC をクロマトコーダに入力することにより，未知試料の各成分の重量値（濃度）を測定することが可能となる．

検量線は，装置の電源を切った後やキャリヤガスを止めた後には，再度引き直すことが当然であるが，カラムに水分が蓄積すると保持時間が短くなり，分離が悪くなる．毎回測定開始前に標品を分析し，保持時間，ピーク分離，ならびに感度のチェックを習慣づけると良い．

## 5-7.　光触媒リアクター内光強度分布

光触媒改質実験時に使用する 15W　UV-lamp の光強度を測定するために，図 5-16 に示す紫外線積算光量計（ウシオ製：UIT-150，受光器形式：UVD-S365）にてリアクター内での光強度分布を測定した．この光量計の分光感度域は 310-390nm，測定強度範囲は 0.00-99.99mW/cm$^2$，測定温度範囲は 0-50℃，非直線性（正曲線の無負荷点と定格負荷点を結ぶ直線からの最大の偏りで，負荷増加時においてのみ測り，定格出力の百分率で表わしたもの）は 1%となっている．

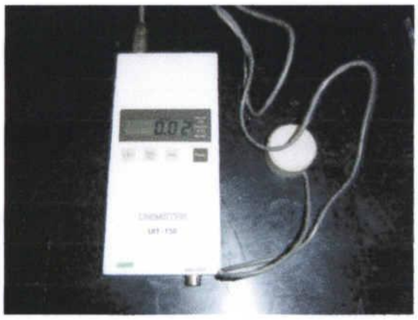


図 5-16　紫外線積算光量計（ウシオ製：UIT-150）

図 5-17 に示すように各リアクター1 台当たり，6 点でその光強度を測定した．各リアクターでのサンプリング点を中央に，その左右 25mm の位置について，左，右の各 3 点の上面と側面から測定を行った．1 本のランプに対しリアクターは 2 台設置しているので，ランプ 1 本当たり合計 12 点の測定を行った．

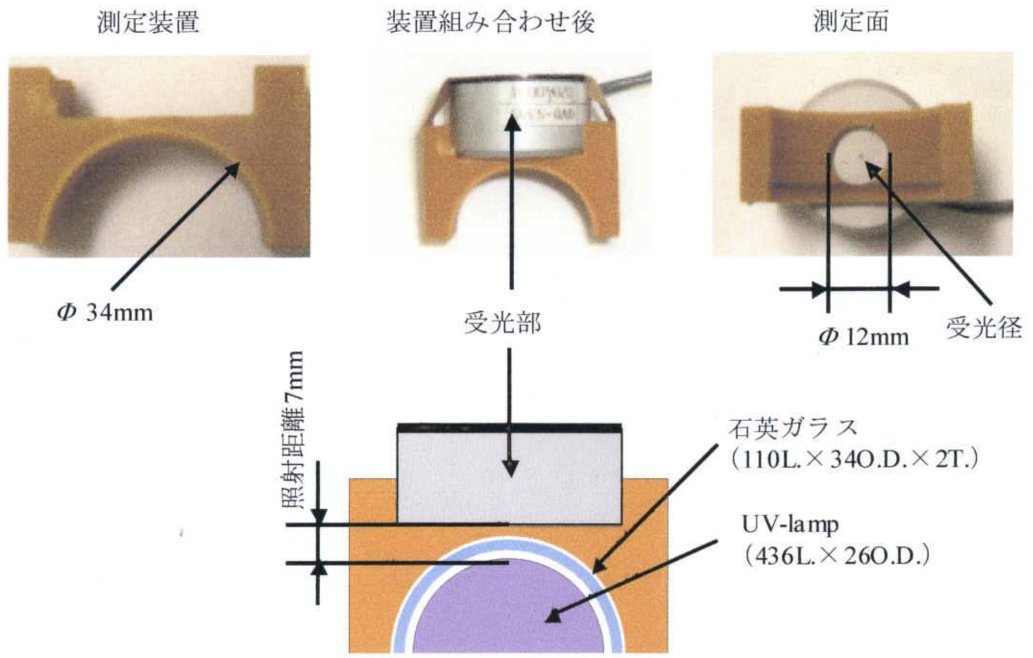



図 5-17　測定装置及び測定方法

測定は図 5-18 に示すように，リアクターに UV-lamp を設置し，アクリルパイプ，テフロンパイプ，ならびに銅管のない状態で石英ガラス表面に紫外線積算光量計の受光部を設置した．UV-lamp の紫外線強度は，1 時間程照射した後，光強度が安定してから行う．

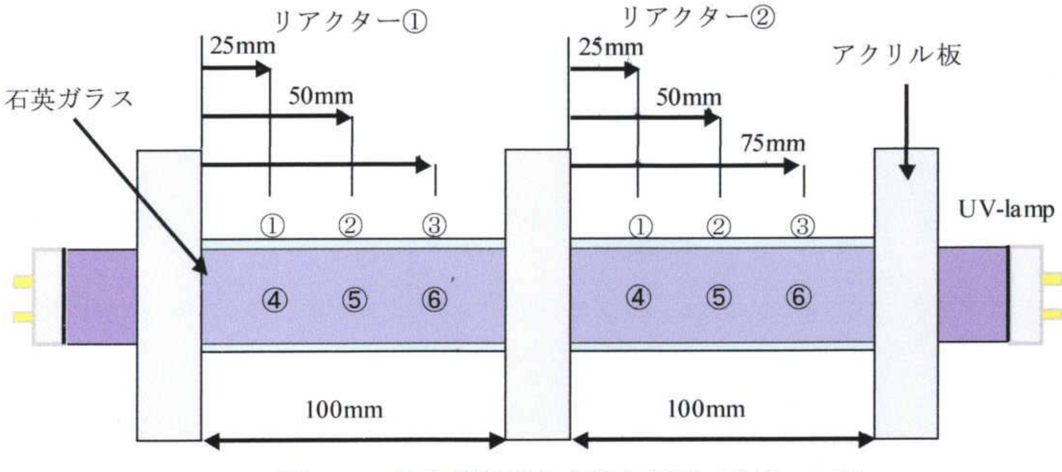



図 5-18　紫外線強度分布測定個所（合計 12 点）

加えて，UV-lamp の光強度は投入エネルギー，すなわち光触媒反応に影響してしまうので，使用期間による UV-lamp の光強度への影響調査も行った．購入初期と購入後 3 ヶ月の光強度を調査した．その結果を表 5-4-5-9 に示す．表 5-6, 5-9 にて total と記載してあるのは，UV-lamp 1 本の平均光強度である．

表 5-4　紫外線光強度測定結果（購入直後　リアクター①側）

| 購入直後 | 左 | 中央 | 右 | ave. |
|---|---|---|---|---|
| 上部 | 3.70 | 3.70 | 3.66 | 3.69 |
| 側面 | 3.81 | 3.81 | 3.75 | 3.79 |
| ave. | 3.76 | 3.76 | 3.71 | |

表 5-5　紫外線光強度測定結果（購入直後　リアクター②側）

| 購入直後 | 左 | 中央 | 右 | ave. |
|---|---|---|---|---|
| 上部 | 3.63 | 3.77 | 3.81 | 3.74 |
| 側面 | 3.81 | 3.86 | 3.65 | 3.77 |
| ave. | 3.72 | 3.82 | 3.73 | |

表 5-6　紫外線光強度測定結果のまとめ（購入直後）

| | | | |
|---|---|---|---|
| 上部ave. | 3.71 | max | 3.86 |
| 側面ave. | 3.78 | min | 3.63 |
| | | total | 3.75 |

表 5-7　紫外線光強度測定結果（購入 3 ヶ月後　リアクター①側）

| 3ヶ月後 | 左 | 中央 | 右 | ave. |
|---|---|---|---|---|
| 上部 | 2.23 | 2.26 | 2.28 | 2.26 |
| 側面 | 2.32 | 2.31 | 2.21 | 2.28 |
| ave. | 2.28 | 2.29 | 2.25 | 2.27 |

表 5-8　紫外線光強度測定結果（購入 3 ヶ月後　リアクター②側）

| 3ヶ月後 | 左 | 中央 | 右 | ave. |
|---|---|---|---|---|
| 上部 | 2.26 | 2.23 | 2.23 | 2.24 |
| 側面 | 2.35 | 2.31 | 2.26 | 2.31 |
| ave. | 2.31 | 2.27 | 2.25 | 2.27 |

表 5-9　紫外線光強度測定結果のまとめ（購入 3 ヶ月後）

| | | | |
|---|---|---|---|
| 上部ave. | 2.25 | max | 2.35 |
| 側面ave. | 2.29 | min | 2.21 |
| | | total | 2.27 |

この結果より，購入直後のものは，最大光強度：3.86mW/cm$^2$，最低光強度：3.63mW/cm$^2$となった．ある程度の分布は存在するが，最大，最小ともに全体平均：3.75mW/cm$^2$との差は約3%であり，UV-lamp の個体差や，サンプリング位置とリアクター内の各位置での光強度の違いはその測定に影響はないものと思われる．また，上部，側面部の測定値の差は約2%であり，測定位置は影響していない．

一方，3ヶ月後のものは最大光強度：2.35mW/cm$^2$，最低光強度：2.21mW/cm$^2$，全体平均値：2.27mW/cm$^2$と，購入直後（全体平均：3.75mW/cm$^2$）のものより38%もの低下が見られた．今後は，実験開始前の紫外線強度の測定を実施し，光強度の低下が見られた場合交換する．

## 5-8.　X線回折装置（X-Ray Diffraction：XRD）

### 5-8-1.　X線回折

本研究では，第6章で述べる光触媒薄膜の改質性能の評価として，一つは前述のガスクログラフによる燃料種生成濃度の測定を行う．しかしながら，それだけでは一面的な結果が得られただけに過ぎず，光触媒薄膜の性能に対して何が影響しているかを知ることができない．第3章で述べた各メカニズムと実験結果を結びつけるために，本研究ではX線回折[5-5)，5-6)，5-7)]を導入したのでその原理について述べる．なお，分析結果等については第6章の実験結果に伴う考察部分で述べる．

図5-19に示すような結晶にX線が照射されると，図5-20に示すようなブラッグの条件（$2d\sin\theta=n\lambda$）が満足されれば，そのX線は反射する．これを結晶によるX線の回折と呼んでいる．通常は結晶を対象にすることが多いが，結晶以外の物質でも原子配置にある程度の規則性があれば，気体・液体・非結晶固体等にもX線回折法を応用することできる．X線が結晶によって回折される時の回折方向と回折X線（回折X線）の強さはその結晶に特有なものであるから，回折が起こった角度と回折されたX線の強度を測ることによって，物質中の結晶がどのような構造であるか知ることができる．さらに試料中の結晶の濃度と回折X線の強度が比例関係にあることを利用して，その濃度を知ること，つまり定量することもできる．この方法を総称してX線回折分析法と呼んでいる．

X線回折分析の特徴は，分析しようとする成分の元素種やイオン種ではなく，結晶形態で知ることができる点にある．例えば，試料が$A_xB_y$という化合物を含んでいるとすると，通常の化学分析ではA元素とB元素の量，あるいはAB両元素の比を知ることができるが，
X線回折分析では$A_xB_y$の組成をもつ化合物の存在を明らかにすることができる．さらに試料が$A_xB_y$と$A_xB_{2y}$の両方を含んでいるならばX線回折分析では$A_xB_y$と$A_xB_{2y}$の両化合物を区別することが可能である．（実例：炭素のみからなるダイヤモンドと黒鉛の区別）

前述のようにX線回折分析は，結晶形態を知ることにより化学結合の状態や種々の化合物の存在を知ることが可能なので，状態分析法あるいは組成分析法等と呼ばれる分析方法の中できわだった特徴を有する．

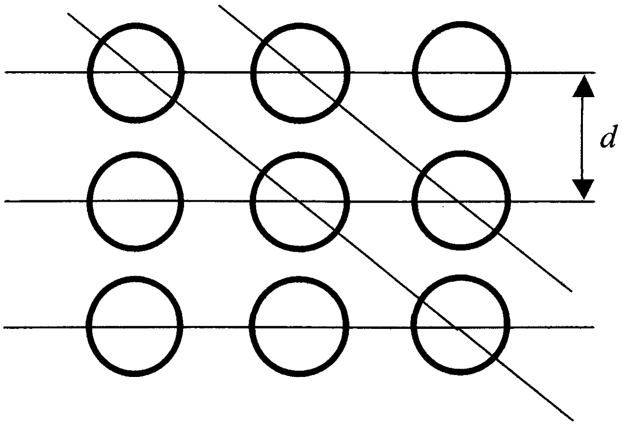



図 5-19　結晶中の原子配置

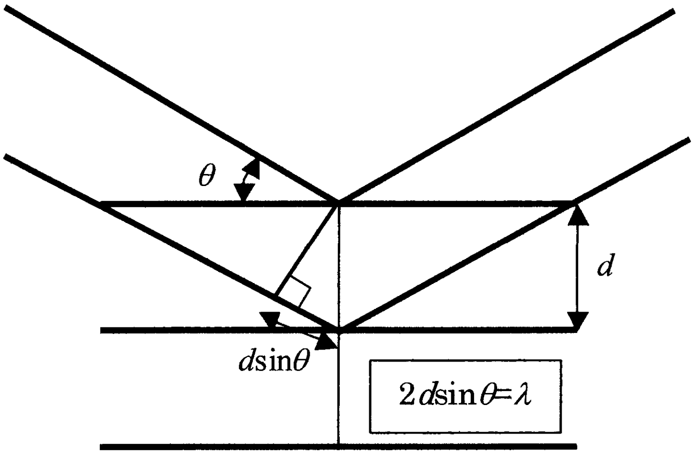



図 5－20　Bragg の法則（$d$：格子面間隔，$\lambda$：X 線波長，$\theta$：回折角）

**5-8-2.　X 線回折装置の原理**

前述したように結晶による X 線の回折はブラッグの条件を満足している時にはいつも起こる．この条件を用いて格子面間隔 $d$ を求める方法は，照射 X 線の波長を一定にして回折角 2 $\theta$ を変化させて測定するか，回折角を一定にして X 線の波長を変えて測定するかによって，表 5-10 のように大別される．本研究では粉末法を用いた．

表 5-10　回折方法の分類

| 回折方法 | 試料 | X 線源 | 入射 X 線に対する試料の角度 |
|---|---|---|---|
| ラウエ法 | 単結晶 | 連続 X 線 | 変えない |
| 回転結晶法 | 単結晶 | 単色 X 線 | 変える |
| 粉末法 | 多結晶 | 単色 X 線 | 変える |

粉末のような多結晶の試料に単色の X 線ビームを当てると，おびただしい数の小結晶の中には, その結晶のある格子面のブラッグの条件を満足するような向きをもった粒子が存在するであろうから，図 5-21（a）に示すように円錐に重なった回折 X 線が現れる．この円錐状の回折 X 線を円筒状フィルムに写しとると, 回折角 2 $\theta$ が 0-180° までの全ての回折 X 線をフィルム上に写しとることができる（図 5-21（b））．このフィルムの代わりに位置を変えることのできる検出器を円周上に取り付けたものが X 線回折装置である.

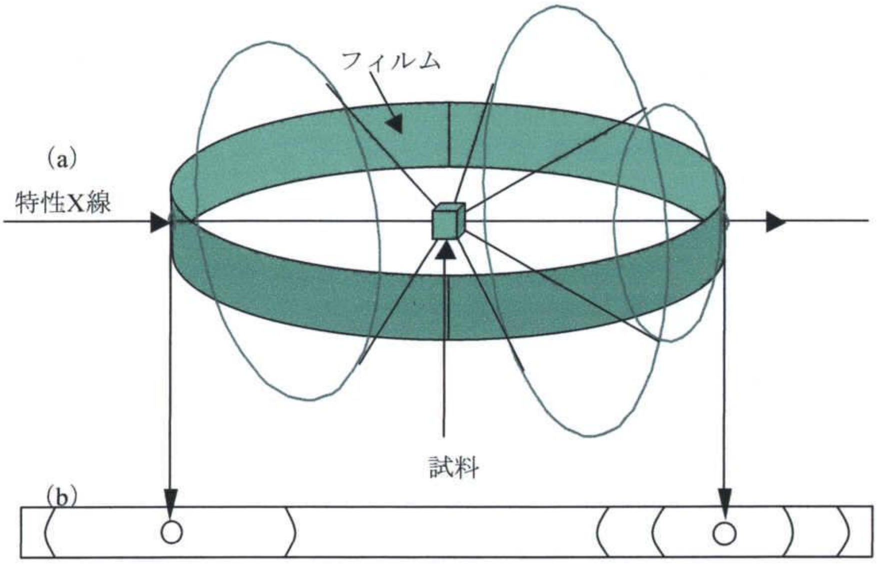



図 5-21　X 線回折装置測定原理

図 5-22 に X 線回折装置の構成を示す．高電圧発生部では，トランスと高圧整流管を用いて高圧直流電流圧を発生させ, X 線管の陰極と対陰極の間に電圧を印加する．加熱されたタングステンフィラメントに負の高電圧がかかると, フィラメントから放出された熱電子が対陰極に衝突し，X 線が放射される．X 線管から放射された X 線は，ゴニオメーターに導かれ，試料に照射される．試料によって回折された X 線は，先に述べた検出器で測定された電気信号に変えられて，計数記録装置に送られる仕組みである．図 5-23 に XRD 概観を示す.

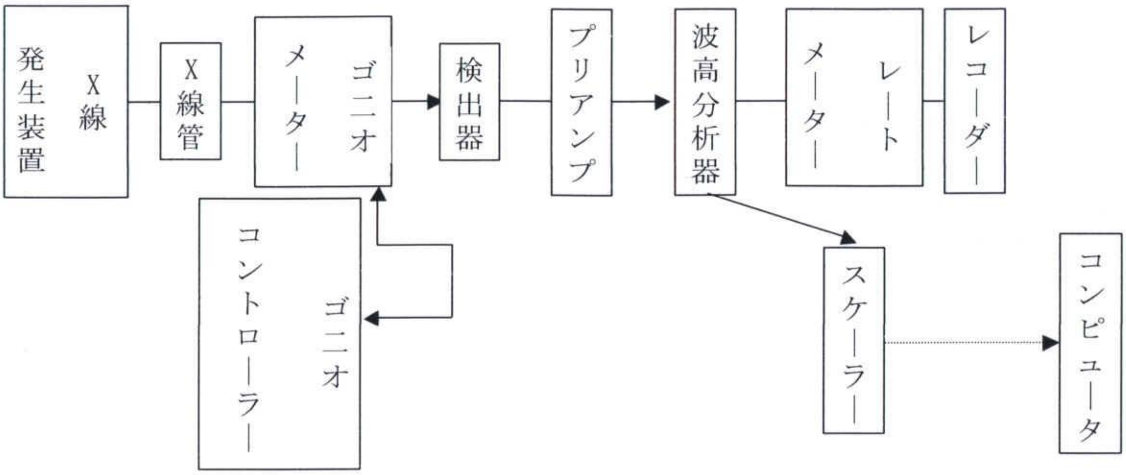



図 5-22　X 線回折装置の構成

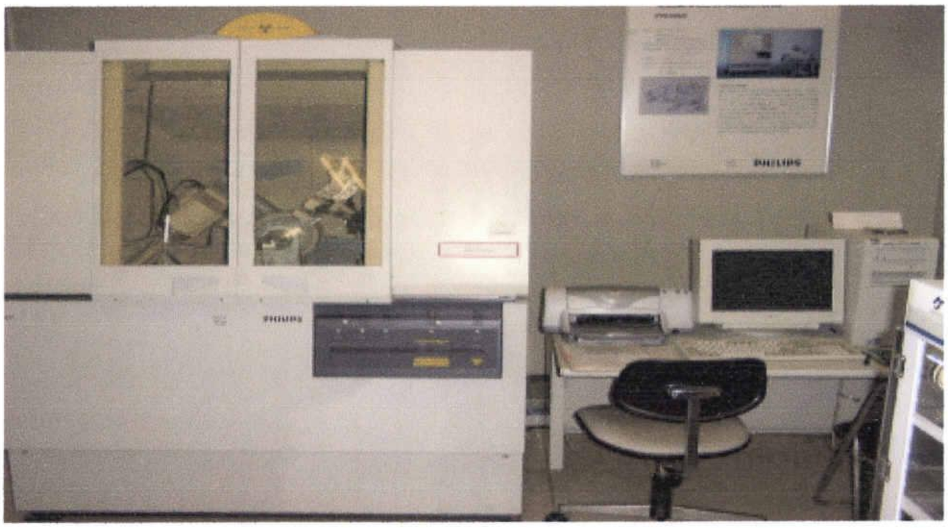


図 5-23　XRD 概観

### 5-8-3.　Scherrer の式

XRD による薄膜表面状態の測定を行えば，そのデータから $TiO_2$ のピークを読み取ることができる．そのピークの半値幅（図 5-24 参照）を読み取れば，Scherrer の式 [5-8] からその粒子径（正確には結晶径）を計算することが可能である．この式の導出を下記に示す．

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \tag{5-12}$$

$\theta_1$，$\theta_2$の経路差は

$$2D\sin\theta_1 = (m+1)\lambda \qquad 2D\sin\theta_2 = (m-1)\lambda \tag{5-13}$$

式（5-13）の両式の差を取って

$$D(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \tag{5-14}$$

これを展開して

$$2D\cos\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)=\lambda \qquad (5\text{-}16)$$

近似的関係より

$$\theta_1+\theta_2=2\theta_B \qquad \sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)=\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) \qquad (5\text{-}17)$$

と置けることから，式（5-16）は前述近似的関係を用いて次のように表せる．

$$2D\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)\cos\theta_B=\lambda \quad \text{式（5-12）を用いて} \ D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta_B} \qquad (5\text{-}18)$$

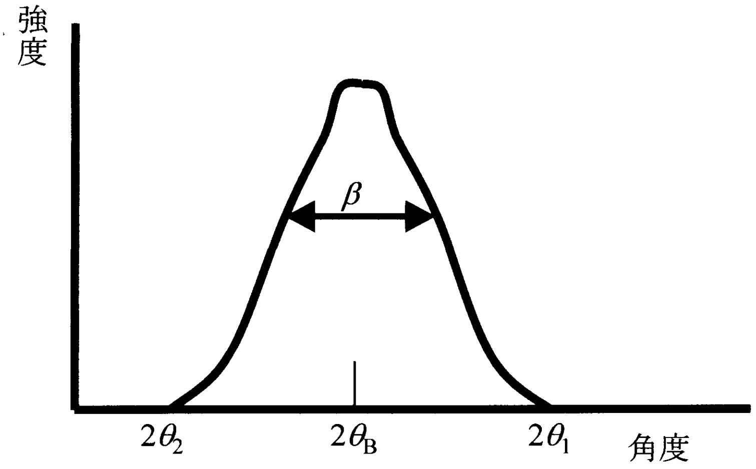



図 5-24　半値幅$\beta$の図

# 第 6 章　光触媒薄膜改質性能

**6-1.** はじめに

**6-2.** 光触媒リアクターの変更

**6-3.** 実験手順

**6-4.** 焼成温度影響実験

**6-5.** 光析出法による光触媒コーティング銅管へ金属担持

**6-6.** 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製

**6-7.** 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製（焼成時間変更）

**6-8.** 金属担持導入におけるまとめ

**6-9.** 金属担持導入における考察

**6-10.** 反応平衡と長期実験

## 6-1. はじめに

本研究では（$CO_2+H_2O$）の混合気の改質を目的とし，その手段として光触媒を用いた．具体的な活用手法として，前述したようにゾル - ゲル・ディップコーティング法による光触媒薄膜の作製を行ってきた．第 1 章の研究目的でも述べたように本研究の目的の一つは，光触媒薄膜の性能を向上させることである．その性能向上に向け，焼成温度（*FT*）と金属担持に関する検討を行ったので，ここではその実験方法と結果について述べる．また，本実験では，微細ではあるが実験装置の変更を前年度より行ったので，その点についてもここで述べる．

## 6-2. 光触媒リアクターの変更

### 6-2-1. 旧型光触媒リアクター概要

本研究では，光触媒を用いて（$CO_2+H_2O$）の混合ガス改質を行っているが，この実験装置を光触媒リアクターと呼んでいる．光触媒リアクターについて求められる条件は，第一に高密閉性である．これは反応マスバランスの評価を行う上で，反応前後にリアクター内に存在している化学種を確認する必要があり，リークによって空気や不純物の流入は避けたいためである．第二に化学的安定性である．これは（$CO_2+H_2O$）以外のものと光触媒反応が起こっては反応スキームに正当性を欠くからである．この 2 つの条件を満たす装置を設計することが光触媒リアクターには求められる．

本研究では，これまで，図 6-1，6-2 に概要と装置写真を示すリアクター（以後，旧型リアクターと表記）で改質実験を行ってきた．この旧型リアクターの特徴として，密閉性を得るために両端にテフロンを用い，ボルトで留め，さらにはテフロンの熱膨張効果やパッキンの効果によって高密閉に保たれている．2 つ目の要求に対しても，材料に化学的安定性の高いテフロンを用いて解決を図っている．その他の特徴としては，アクリルパイプを用いることで加工が容易である．また，中心部に光源を配置することにより，均一照射可能であり，並列条件の測定が可能である．さらには，装置両端にカプラ（オス）を設けることで，ガスの流入，流出や各種計器の取り付けを容易に行うことができるといった点である．

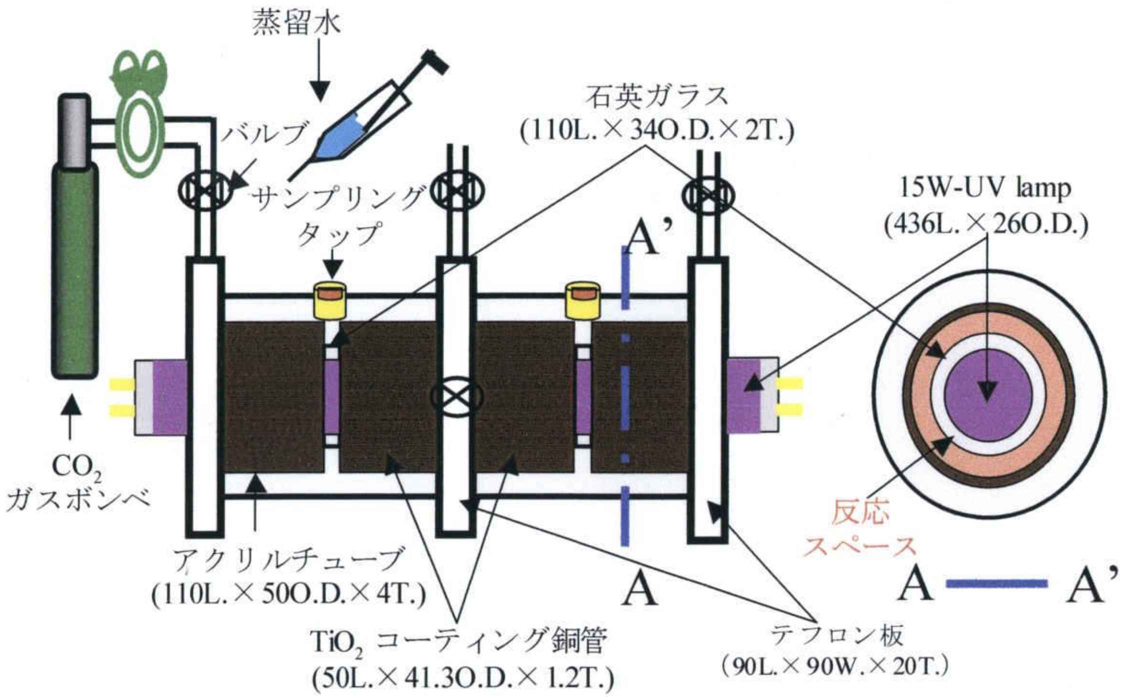



図 6-1　旧型実験装置概要

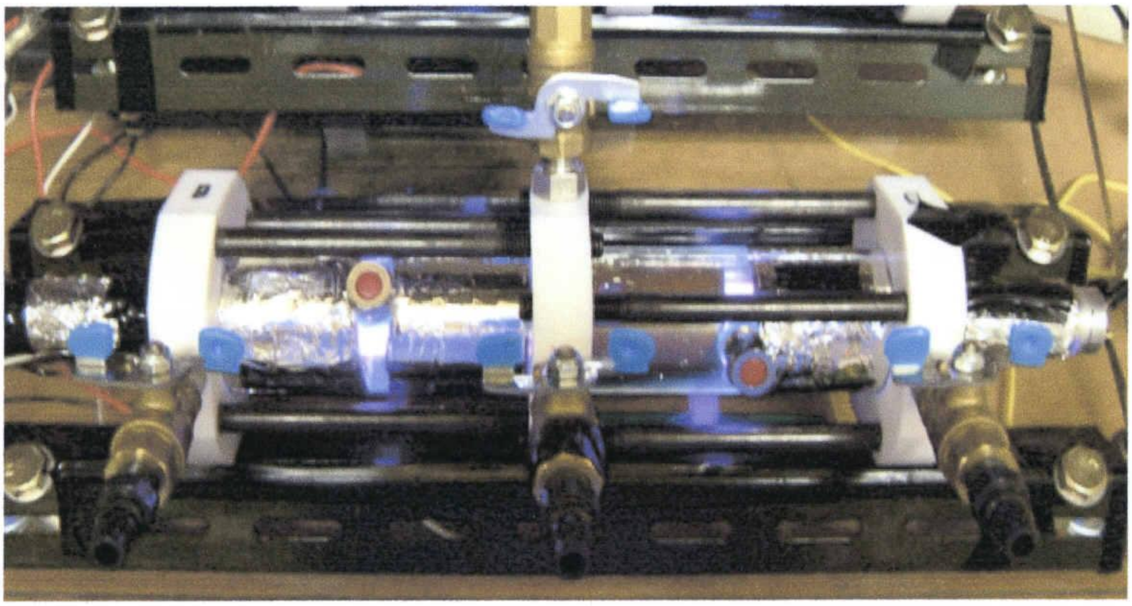


図 6-2　旧型実験装置写真

**6-2-2.**　旧型リアクターの問題点

前節で紹介した旧型リアクターは実験に導入してから大きな問題はなかったものの，実験に繰り返し用いたことである問題が生じた．それは，両端の部分を構成するテフロンの変形である．図 6-2 で分かるように，両端のテフロン部分をボルトで中心方向向きに力をかけて固定することでテフロンが変形し始めた．側面部品の変形に伴い，リークが発生し，

さらにリークを押さえ込もうとボルトを締めすぎることによって，中側の石英ガラスが両端からの締め付け圧に耐え切れず，破損する問題が度々発生した．また，中心部の外枠を構成するアクリルパイプであるが，京都大工学研究科原子核工学専攻の高木氏[6-1]によると，アクリルという材質について条件によっては，下記事項が報告されている．

①：CO と $H_2O$ を放出する可能性がある．

（ほとんどは表面吸着の $H_2O$ で，内部のものは切断時の加工場所から放出）

②：①の放出ガスは容易に吸着することができる．

（前の実験の生成燃料種を吸着する可能性）

アクリルは有機溶剤では洗浄できず，純水でしか洗浄できないので，洗浄が十分に行えない．また，アクリルの構成元素は C，H，O であることから，反応物や生成物に影響する可能性がある．旧装置に関する問題点を図 6-3 に示す．

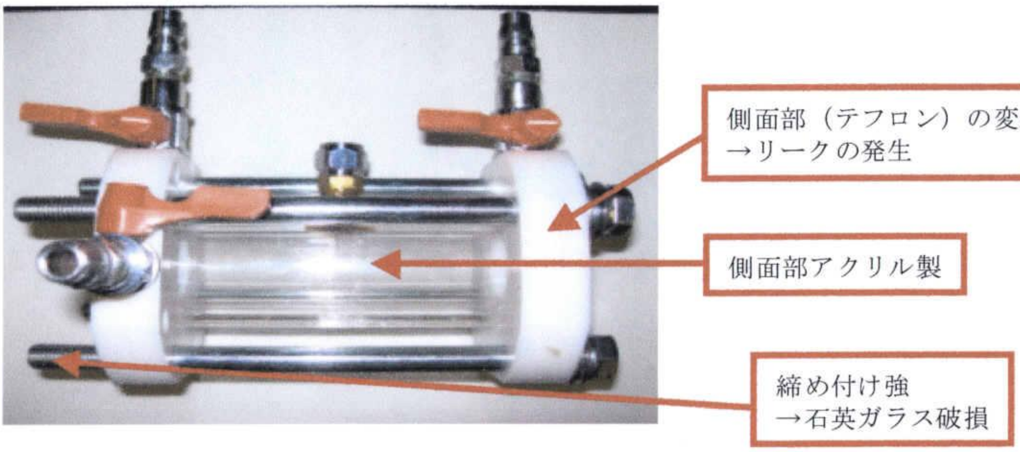



図 6-3　旧型装置の問題点

**6-2-3.** 新型光触媒リアクター

そこで，本研究では，今年度から旧型リアクターの問題点をフィードバックする形で新型リアクターを設計した．図 6-4-6-6 にその装置写真および概要を示す．この新型リアクターの特徴は，側面部材をテフロンからアクリルに変更し，厚みも持たせた点である（旧装置：20mm，新装置：30mm）．側面部と中心部材のアクリルパイプ，石英ガラスとの接触部に運動用 O-リングを設置し，リーク対策を施した．また，中心部のアクリルパイプの内側にテフロンパイプを設置した．これは，前節のアクリルの問題について，光触媒銅管と接触部分を化学的に安定なテフロンに変更することで解決を図るためである．

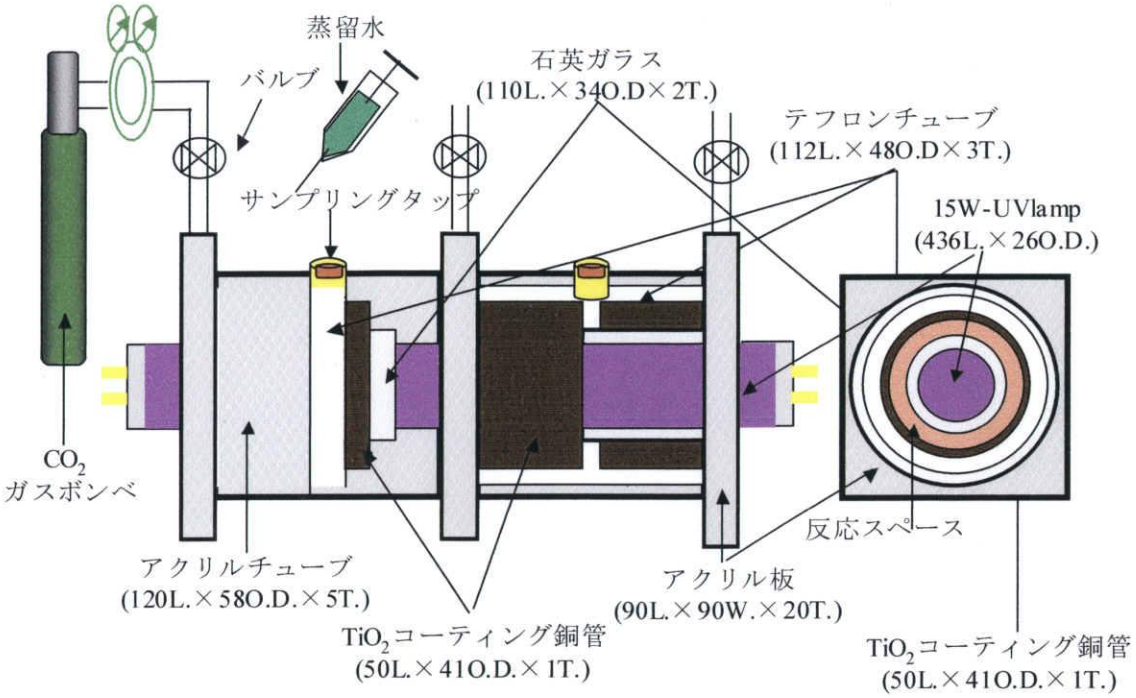



図 6-4　新型装置概要

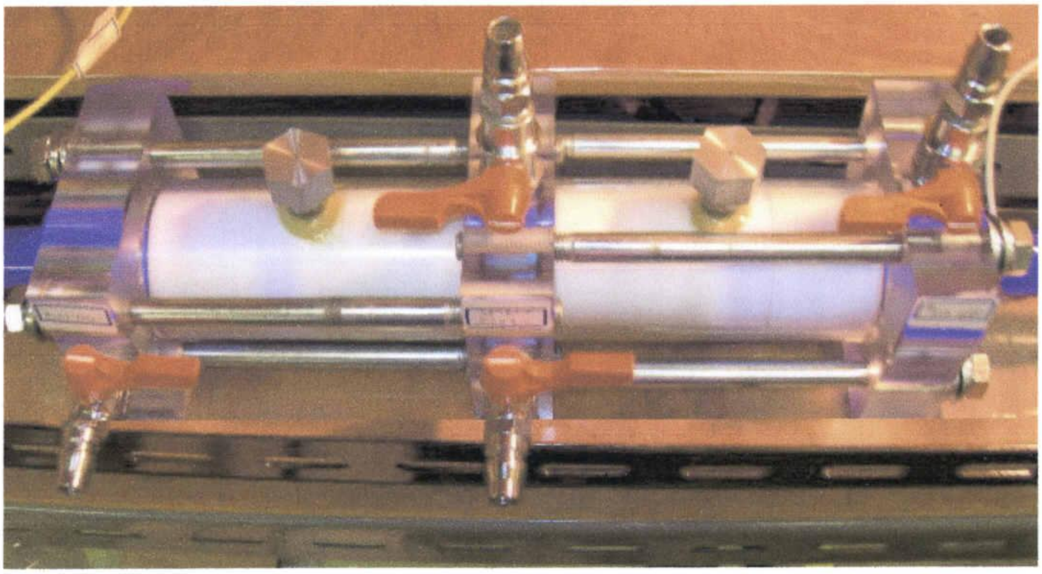


図 6-5　新型装置全体写真

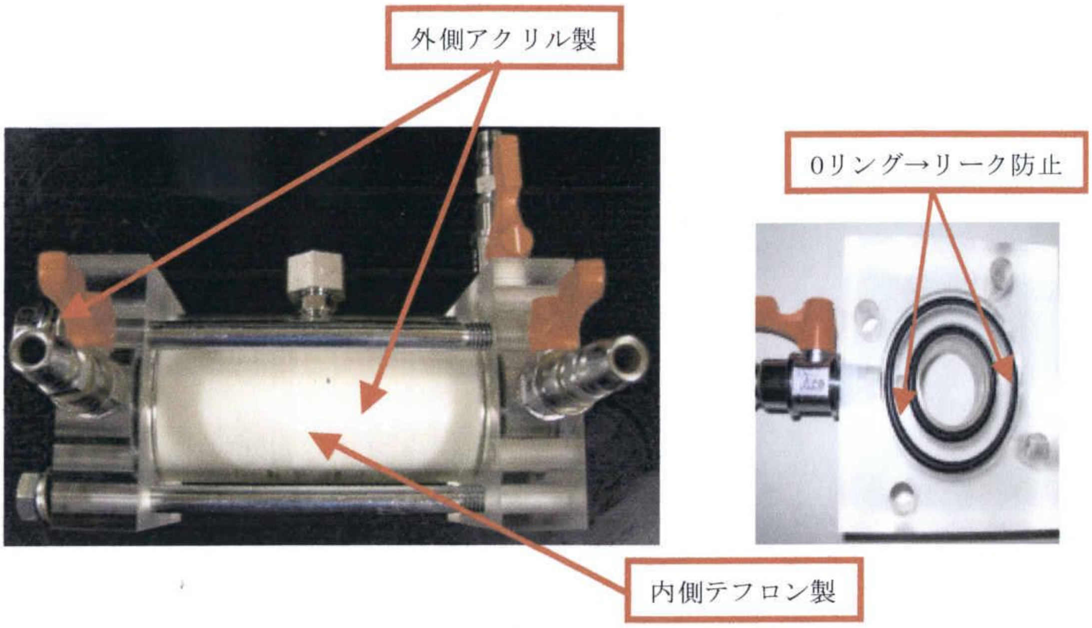



図 6-6　実験装置写真（旧装置から主な変更点）

### 6-2-4. 新・旧リアクター比較

ここでは新・旧リアクターを用いて，リーク性と装置材質の影響を比較した．図 6-7 は新・旧それぞれの装置に $CO_2$ を封入後，72 時間後におけるリアクター内のガス組成を TCD（GL サイエンス　GC353B）にて分析し，比較したものである．この実験には光触媒コーティング銅管を装填せず，また紫外線も照射せず，装置におけるリークの影響のみを比較した．グラフから，旧型では $CO_2$ 濃度の低減と空気混入由来と思われる $O_2$，$N_2$ 濃度の上昇が見られた．一方新型では，$CO_2$ 濃度の低減はわずかであり，空気の混入も抑えることができた．

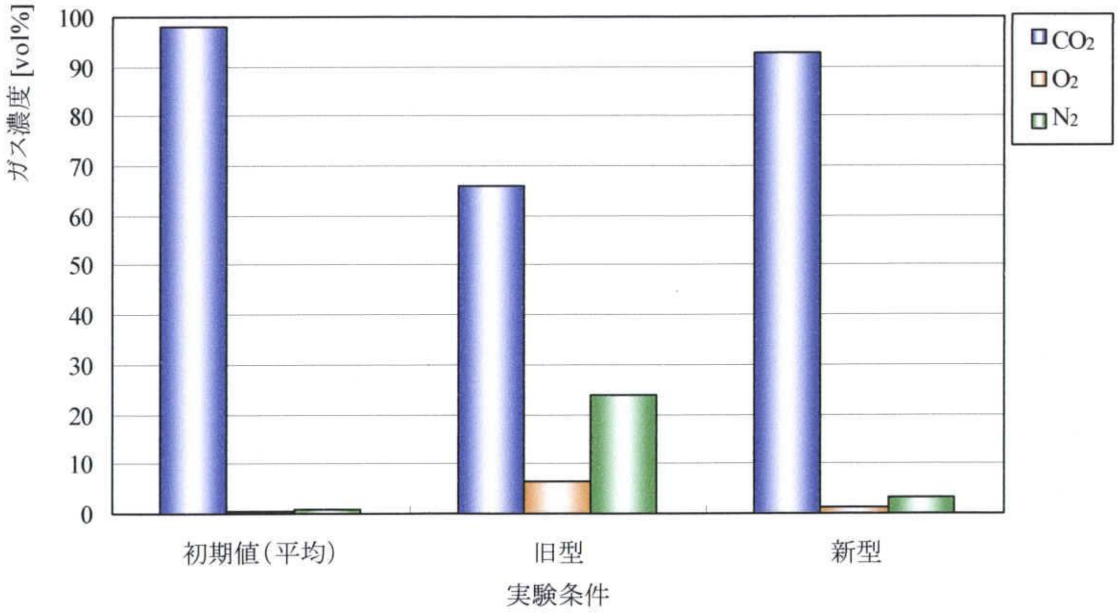



図 6-7　初期濃度と 72 時間後の各装置ガス組成（光触媒反応なし）

図6-8は，装置内に$CO_2$ガスを封入し，72時間後の装置内燃料種ガスの濃度分析を行った結果である．なお，この実験時には光触媒コーティング銅管を装填していない．グラフの横軸は，新・旧装置と紫外線照射の有無で区分して書いてある．グラフから，いずれの条件でも時間が経過すると燃料種ガスであるCOや$CH_4$が検出された（$C_2H_4$，$C_2H_6$も微量確認）．特に紫外線を照射したタイプで，燃料種ガスが多く検出された．これは，前述したように，装置部材であるアクリルに以前の実験時の生成ガスが吸着し，それが光源による加熱で脱着したことが原因と考えられる．図6-8より新型装置は旧型装置と比較して脱着量が低減され，アクリルチューブの部分をテフロンチューブに変更したことによる効果と考える．今後は実験データの精度向上のためにも，実験前に装置内のランプによる加熱，脱気，パージ等の操作を行うこととする．

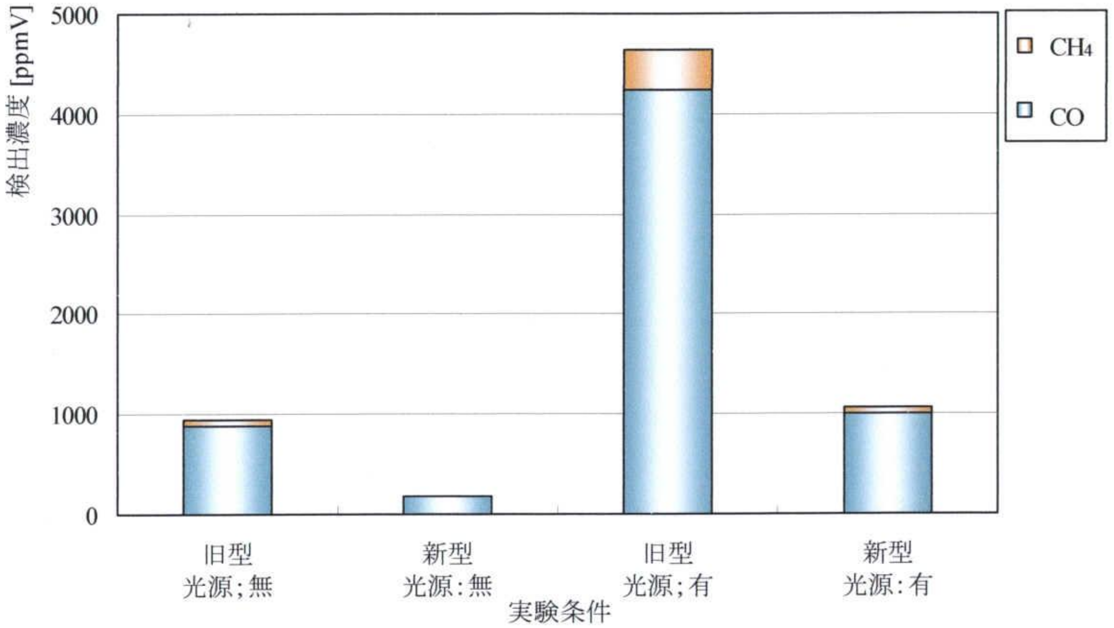



図6-8　光源の有無の新旧装置への影響（72時間後）

## 6-3.　実験手順

実験手順は次の通りである．まず，各種条件で銅管を作製後，前述の光触媒リアクターを組み立てる．その際にアクリル部分は純水で洗浄し，またテフロンチューブ，石英ガラスはアセトンで洗浄する．さらに，テフロンチューブは再度純水で洗浄を行う．次にリアクターをUV-lampで加熱しながらエアーポンプにて脱気を行う．最後に，リアクター内の不純物を除去するために99.995vol%の純$CO_2$を15分程度流し続ける．その後バルブを閉じてガスを止め，瞬間的に大気開放し，装置内圧を101kPaに，また装置内温度を環境温度と同じにする（温度域は293-298K 程度）．次にバックグランドデータの測定を行う（この際CO等が検出されれば，サイドパージを行う．）．蒸留水100μl をリアクター内にシリンジを用いて封入する．なお，この時を照射時間0とした．そしてUV-lampの照射を開始し，所

定時間間隔毎にガスをシリンジにてサンプリングして，ガスクロマトグラフで各生成種の濃度測定を行う．今回の実験では，24 時間毎のガスサンプリングで 72 時間測定を行った．

## 6-4.　焼成温度影響実験

### 6-4-1.　実験概要，実験方法

本研究では，第 4 章で記載したようにゾルーゲル・ディップコーティング法を用いて光触媒薄膜の作製を行っている．以下に，作製時のパラメーター，つまり光触媒性能に影響を及ぼすパラメーターを幾つか挙げる．

1.コーティング回数（*N*）…膜厚（光触媒量）

2.焼成時間（*FD*）…結晶状態，粒子径，気孔数，表面積，有機物残存

**3.焼成温度（*FT*）**…焼成時間と同じ（焼成時間と相関あり）

4.引き上げ速度…膜厚，均一性

5.雰囲気温度，湿度…ゾル液の粘度（膜厚）

6.添加物の導入（*R*）…種々の効果

このように，影響を及ぼすパラメーターは多々ある．本研究では，昨年度までに 1，2，6 について実験を行いその影響を検証してきた．本研究では，1，2，3，6（6 は光触媒である $TiO_2$ 粉末の混入）を光触媒薄膜成膜基本条件と位置づけている．今回，未調査である焼成温度（*FT*）について実験を行いその影響を調査し，成膜基本条件の完成を目指す．焼成温度は前述のように焼成時間と相関があり，薄膜性状は結晶状態，粒子径等へ影響する．本研究では，これまで 623K にて焼成を行ってきたが，今回は温度を変化させて影響を検証する．今実験では，各種パラメーターについて，昨年までの研究データ [1-19), 1-20)] を元にコーティング回数（*N*）を 1，3，$TiO_2$ 粉末混入量（*R*）を 0，1wt%，焼成時間（*FD*）を 300，420s，焼成温度（*FT*）を 523，623，723K とそれぞれ変化させて $TiO_2$ 薄膜を作製した．

### 6-4-2.　実験結果

図 6-9，6-10 に，コーティング回数（*N*）：3，粉末混入量（*R*）：0，1wt%において焼成温度（*FT*）：523，623，723K，焼成時間（*FD*）：300，420s と変化させた場合の紫外線照射 72 時間後の CO，$CH_4$，全燃料種の生成濃度を示す．図 6-9 には粉末未混入（*R*=0wt%）の場合，図 6-10 には粉末混入（*R*=1wt%）の場合の結果をまとめた．最高値は，*N*=3，*R*=1wt%，*FD*=420s，*FT*=623K の条件において得られた．CO，$CH_4$，$C_2H_4$，$C_2H_6$ の全燃料種濃度は約 4,000ppmV に達し，また主生成物である CO 濃度は約 3,800ppmV となった．図 6-9 に示す粉末混入を行っていない場合では，最高値は *FT*=523K，*FD*=420s の条件において全燃料種生成濃度：約 3,400ppmV，CO 濃度：3,300ppmV となったことから，粉末混入の有無に伴い最大値を取る焼成温度（*FT*）の変化が見られた．また，焼成温度（*FT*）と相関のある焼成時間（*FD*）については，今回は 300s と 420s に設定したが，焼成温度（*FT*）によって 300s の方が多い場合，少ない場合が存在し，焼成温度（*FT*）と連動した影響を持っていると考える．

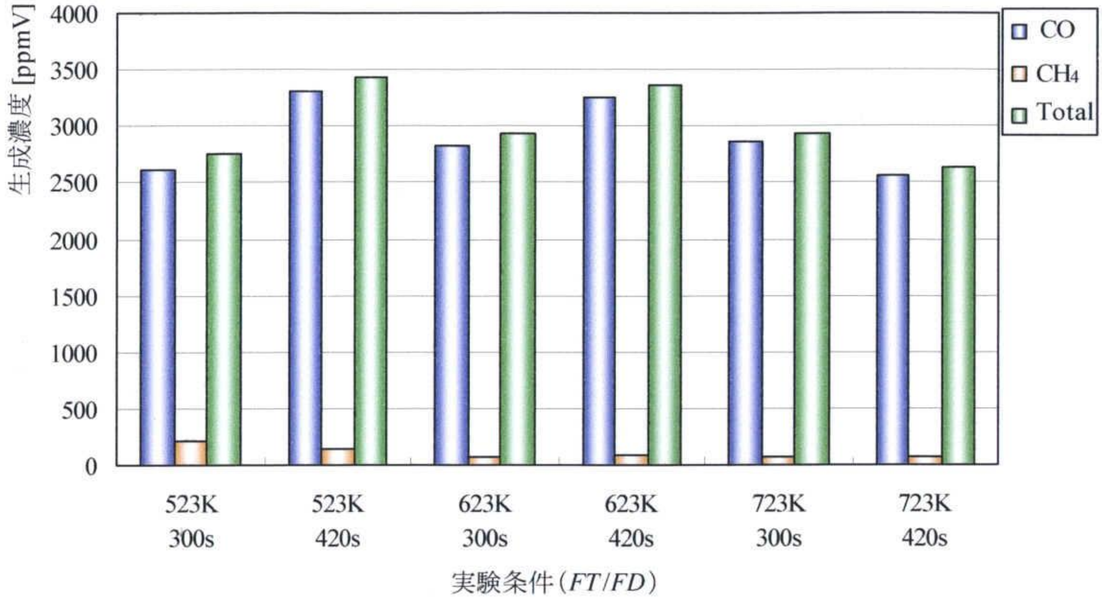



図 6-9　焼成温度の影響による生成濃度比較（*R*=0wt%，*N*=3）

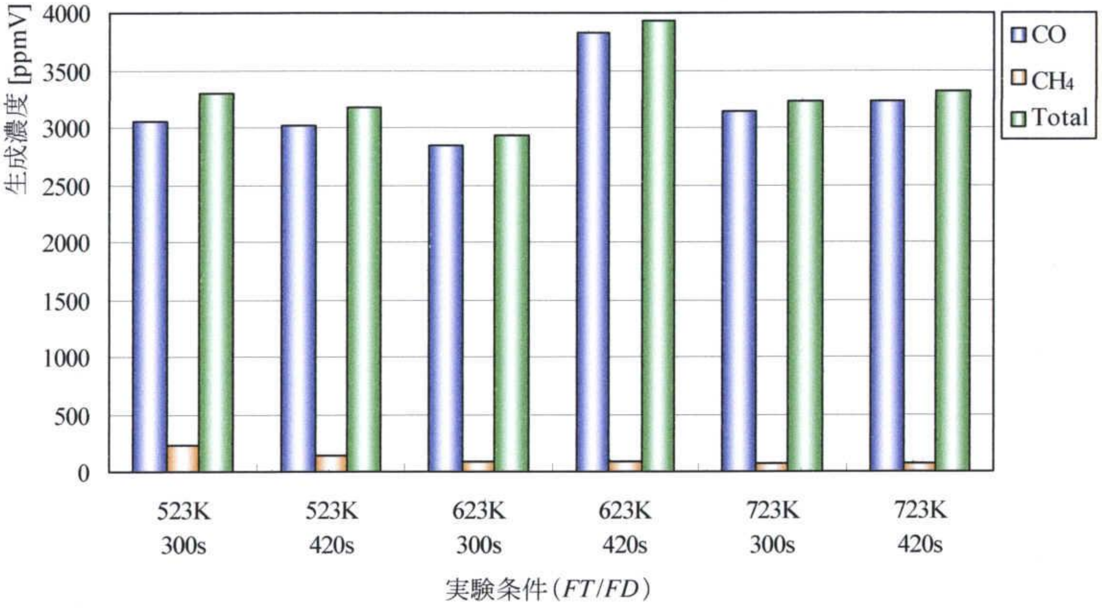



図 6-10　焼成温度の影響による生成濃度比較（*R*=1wt%，*N*=3）

### 6-4-3.　考察

今実験では，全 24 条件中の最高値はコーティング回数（*N*）: 3，粉末混入量（*R*）: 1wt%，焼成時間（*FD*）: 420s で得られ，その時の焼成温度（*FT*）は 623K となった．大谷の報告 [6-2] によると，$TiO_2$ 光触媒の出発原料として本研究で用いているチタンテトライソプロポキシドを原料とした場合のメリットとして，通常の $TiO_2$ 光触媒作製方法で用いられる硫酸法に比べて硫酸イオン等の無機イオンを含まないことと，573K 程度以上の温度において空気中で熱処理を行えば有機物が燃焼して残らないため純度の高いものが得られることが挙げら

れている．逆に今実験で設定した 523K では有機物残留の可能性がある．すなわち，薄膜中に残留した C，H，O 系の化合物が光触媒反応や紫外線照射による温度上昇で脱離し，生成物となってしまう可能性を有している．一方焼成温度（*FT*）723K では，図 6-11 に示すように薄膜作製後，表面の膜が容易に剥離し始めた．本研究と同じチタンテトライソプロポキシドにて $TiO_2$ を固定する場合，Robert ら [6-3] の報告では，ガラス繊維の固定条件として焼成温度（*FT*）: 700K．焼成時間（*FD*）: 10 時間以上焼成することでアナターゼ相を得るとしている．これは，本研究と比較して非常に高温で長時間である．本研究では，銅管に $TiO_2$ 薄膜の固定を行う場合，焼成温度（*FT*）: 723K，焼成時間（*FD*）: 10 分程度で剥離を生じている．今実験で得られた 623K という結果は，有機物残留と銅管剥離の 2 つの問題を解決する条件で得られたことに意義がある．また，今回の実験と直接関係することではないが，前年度得られた傾向である，①コーティング回数（*N*）増加に伴う生成濃度の増加，② $TiO_2$ 粉末混入に伴う生成濃度の増加，③焼成時間（*FD*）による燃料種ガスの CO と $CH_4$ の生成割合の変化を再度確認することができた．今実験の結果から，本研究で提案する成膜基本条件はコーティング回数（*N*）: 多層，$TiO_2$ 粉末混入量（*R*）: 1wt%，焼成時間（*FD*）: 420s，焼成温度（*FT*）: 623K である．

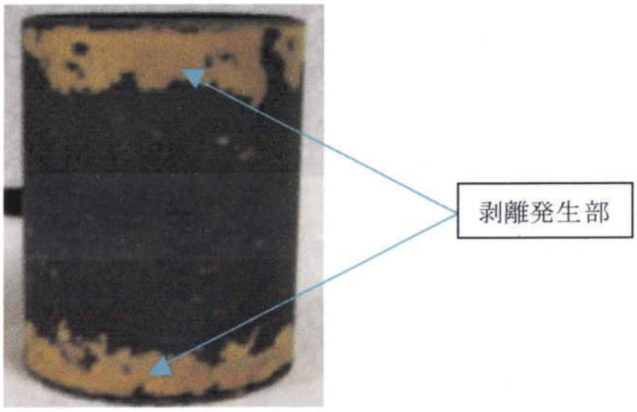



図 6-11　焼成温度 : 723K で作製した時の光触媒コーティング銅管の剥離

## 6-5.　光析出法による光触媒コーティング銅管へ金属担持

### 6-5-1.　実験概要

前節で焼成温度に関する検証を行ったが，その結果から成膜基本条件を完成させることができた．しかしながら，目標濃度を達成し，$CO_2$ 再利用につながる改質性能としては，まだ不十分である．第 3 章で述べた理論的根拠と，何件かの成果 [1-9), 1-13), 1-15), 1-16), 1-17)] が報告されている実験的根拠の 2 点から，光触媒薄膜の改質性能向上には金属担持の導入が効果的と考え，導入を行うことにした．なお，以後述べる金属担持光触媒作製では，奈良県工業技術センターの全面協力の下，2 種類の金属担持方法を用いて金属担持効果の確認，最適担持手法の確立を目指した．

### 6-5-2.　光析出法による光触媒コーティング銅管へ金属担持方法

光触媒への金属担持方法は何種類かある[3-16)]．粉末光触媒の場合，種々の担持方法を用いることが容易であるが，本研究のような銅管内壁に担持する場合は限定される．そこで本研究では，光析出法にて銅管内壁の光触媒に金属担持を実施したので，その方法を紹介する．図 6-12 は光析出法による光触媒銅管への金属担持の様子を示したものである．ゾルーゲル・ディップコーティング法により光触媒コーティングした銅管を $H_2O$ : 220ml，$CH_3OH$（ナカライテスク　純度 : 99%）: 17.5ml，Pd 標準液（ナカライテスク，原子吸光分析用 1,000ppmV）: 12.5ml からなる Pd 溶液（Pd 濃度 50ppmV）: 250ml 中に浸漬して，UV-lamp（中心波長 : 352nm，強度 $3mW/cm^2$）を照射しながら 6 時間マグネチックスターターにて Pd 溶液を攪拌して（3 時間毎に上下裏返して），作製を行った．この方法のメリットは，溶液中の金属を光触媒の酸化反応にてその表面に選択的に担持できることである．また，金属担持の金属として Pd を用いたのは，石谷ら[1-13)]によると，$CO_2$ 還元において Pd の効果が報告されているためである．

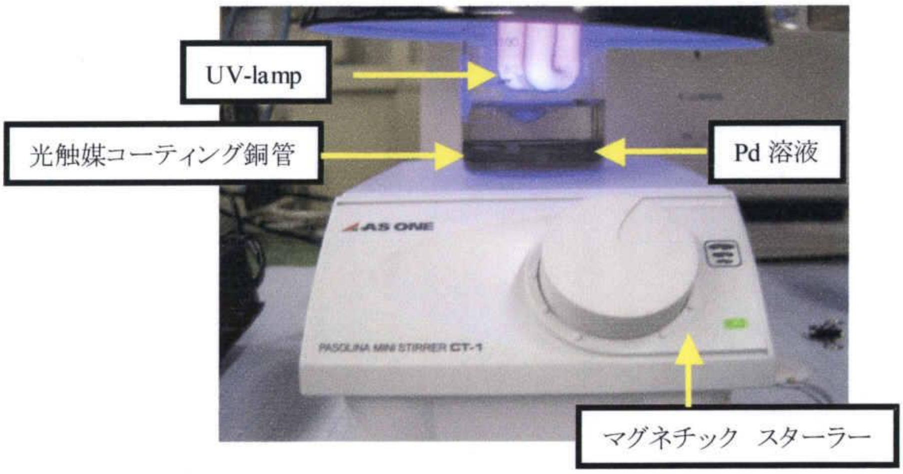



図 6-12　光析出法による銅管への金属担持

### 6-5-3.　実験結果

図 6-13，6-14 はゾルーゲル・ディップコーティング法にて作製した光触媒薄膜への Pd 担持効果を検証したグラフである．今回用いた光触媒コーティング銅管は前節で得られた成膜基本条件を基に，$TiO_2$ 粉末混入量（*R*）: 0wt%，コーティング回数（*N*）: 1，3，5，焼成時間（*FD*）: 420s，焼成温度（*FT*）: 623K にて作製した．Pd 担持による金属担持効果の検証として，図中（*R*=0（M-d））で示す金属タイプと（*R*=0）で示す担持していないタイプをそれぞれ区別して表記した．これらのグラフは紫外線照射 72 時間後の CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度を示したものである．

図 6-13 から，それぞれのコーティング回数（*N*）で比較すると，コーティング回数（*N*）: 3 を除く条件では金属担持をしていないタイプが金属担持タイプを上回る結果となった．また，上回ったコーティング回数（*N*）: 3 の結果においても，全燃料種生成濃度を比較すると，

金属担持していないタイプでは約 1,500ppmV，金属担持タイプでは約 1,700ppmV と 13%増加しただけで効果を得られたとは言いがたい結果となった．

図 6-14 は $TiO_2$ 粉末混入を行ったゾル液にて作製した光触媒コーティングに対する金属担持効果を検証したグラフである．成膜基本条件は $TiO_2$ 粉末混入量（*R*）のみ前図と異なる 1wt%で，他のコーティング回数（*N*），焼成時間（*FD*），焼成温度（*FT*）は同条件にて作製した．Pd 担持による金属担持効果の検証として，図中，（*R*=1（M-d））で示す金属タイプと（*R*=1）で示す担持していないタイプをそれぞれ区別して表記した．本図からそれぞれのコーティング回数（*N*）で比較すると，コーティング回数（*N*）: 5 を除く条件では，金属担持をしていないタイプが金属担持タイプを上回る結果となった．また，上回ったコーティング回数（*N*）: 5 の結果においても，全燃料種生成濃度を比較すると，金属担持していないタイプでは約 1,200ppmV，金属担持タイプでは約 1,400ppmV と 17%増加しただけで図 6-13 の結果と同様にこちらも金属担持効果を得られたとは言いがたい結果となった．

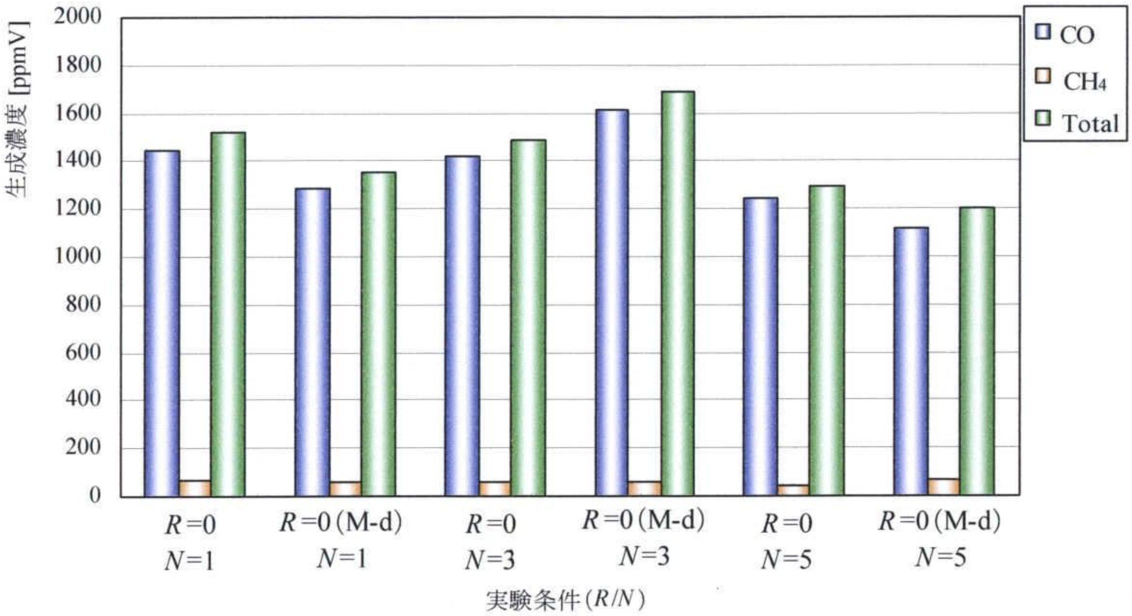



図 6-13　金属担持と未金属担持による生成濃度比較（*R*=0wt%，*FD*=420s，*FT*=623K）

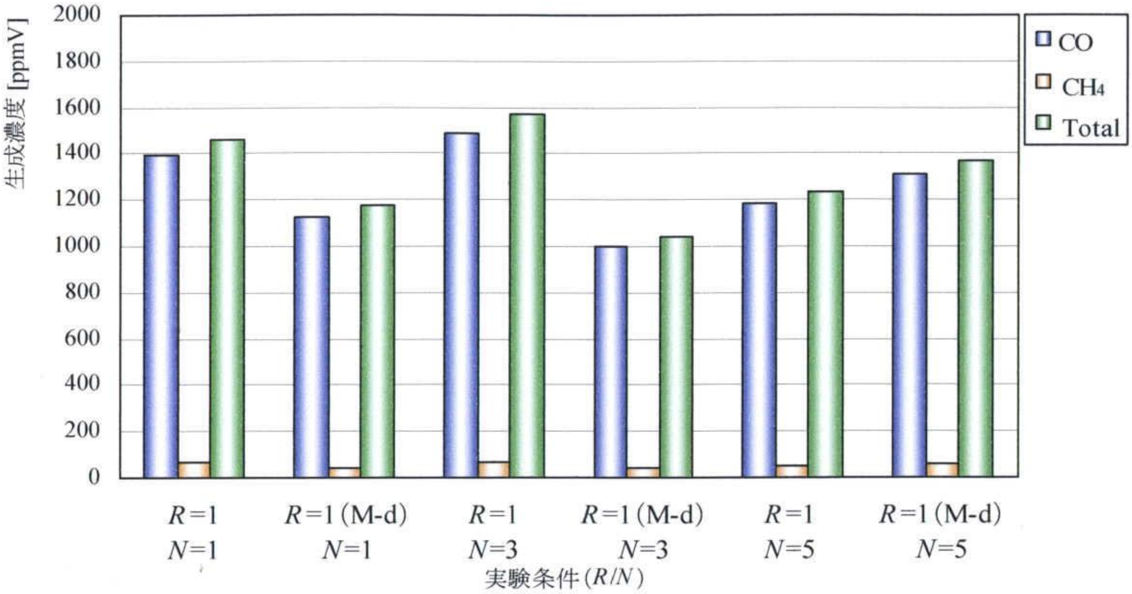



図 6-14　金属担持と未金属担持による生成濃度比較（$R$=1wt%, $FD$=420s, $FT$=623K）

### 6-5-4.　考察

前述したように，理論的根拠（正孔と電子の再結合防止）と実験的根拠（何件の効果報告）から金属担持効果による光触媒薄膜の $CO_2$ 改質性能向上が期待されたが，図 6-13，6-14 からはその効果を得ることができなかった．ここでは，その原因を考える．図 6-15 は，6-5-2 節で紹介した光触媒コーティング銅管への光析出法による金属担持処理を行った後の Pd 溶液の入っていたビーカーを示す．この図から $TiO_2$ 薄膜の剥離片と考えられる黒い物質が残っているのが見てとれる．つまり，光触媒コーティング銅管を浸漬して紫外線を照射しながら攪拌を行った際に，銅管にコーティングされていた光触媒薄膜が剥離したと考えられる．また，コーティング薄膜は有機溶媒系溶液に耐性がないと思われる．

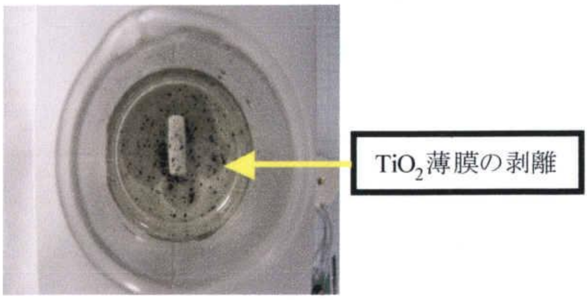



図 6-15　光析出処理後の Pd 溶液（$TiO_2$ 薄膜の剥離）

### 6-6. 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製

#### 6-6-1. 実験概要

前節の実験結果を踏まえ，本研究では次の金属担持方法を導入した．$TiO_2$粉末（Degussa P-25）に光析出法にて金属担持を行い，その金属担持光触媒を$TiO_2$ゾル液へと混入した．この混入ゾル液を用いて，ゾル-ゲル・ディップコーティング法にて光触媒薄膜を銅管上に作製した．この方法は，前節で紹介した方法のようには選択的に銅管上の光触媒薄膜表面に金属を担持することができない．しかしながら，本研究では，昨年度の研究[1-19), 1-20)]において，$TiO_2$ゾル液に$TiO_2$光触媒粉末を混入して作製した$TiO_2$薄膜において$CO_2$改質への効果を確認している．従って，今回用いる方法で作製した光触媒薄膜は，$TiO_2$粉末混入による効果に加えて金属担持の効果も期待できる方法と考えられる．前節の光触媒薄膜への光析出法による金属担持では石谷ら[1-13)]によって効果が報告されているPdのみを担持金属として用いたが，今回の実験ではTSENG[1-14), 6-4)]らによって$CO_2$還元効果が報告されているCuと，触媒用の担持金属として多くの効果が報告[1-14)]されているPtについても，最適担持金属種の選定を行うために導入した．

#### 6-6-2. 光析出法による光触媒粉末へ金属担持方法

図6-16は光析出法による$TiO_2$粉末（Degussa P-25）への金属担持の様子を示したものである．$TiO_2$粉末：1.80gを$H_2O$：559.2ml，$CH_3OH$（ナカライテスク　純度：99%）：50ml，Pd標準液（ナカライテスク，原子吸光分析用1,000ppmV，Pd含有量：0.1w/v%）：55.8mlからなるPd溶液：705ml中に浸漬して，UV-lamp（中心波長：352nm，強度3.35mW/cm$^2$）を照射しながら6時間マグネチックスターターにて攪拌し，光触媒粉末に金属担持を行った．その後，吸引ろ過，乾燥（70℃×2時間），整粒（開口径：300μm篩通し）を経て金属担持光触媒粉末を完成させた．$TiO_2$粉末量に対する金属担持量は，溶液中のPd標準溶液量にPd濃度をかけて求めたPd量を$TiO_2$粉末量で除して算出した（今回の場合，0.058g/1.80g=0.031から3.1wt%.）浅野[6-5)]によると，金属担持量として，1mass%以上で無担持光触媒よりも効果があり，4mass%が効果的と報告している．本研究の場合，前述のように担持した金属担持光触媒粉末を1wt%ゾル溶液に混入するので，溶液中の$TiO_2$量に対する正味の金属量は0.031%であり，光触媒粉末の金属担持量を変化させても大きな影響はないと思われる．この方法によってPdだけでなく，Pt（ナカライテスク，原子吸光分析用1,000ppmV），Cu（ナカライテスク，原子吸光分析用1,000ppmV）についても光触媒粉末の上に担持を行い，$CO_2$還元最適金属種の選定を行った．薄膜作製は，6-4-3節で提案した$TiO_2$粉末混入量（$R$）：1wt%，コーティング回数（$N$）：1，3，焼成時間（$FD$）：420s，焼成温度（$FT$）：623Kという条件にて，金属担持光触媒粉末混入ゾル液を用いて行った．図6-17は，6-5-2節と今節の金属担持方法をそれぞれフローチャートの形で示したものである．粉末の場合は整粒が必要であるが，フローそのものに大きな差異はない．図6-18は通常のゾル液に対し，Pd，Cu，Ptの光触媒粉末混入後の写真である．それぞれの粉末を反映した色になっている．

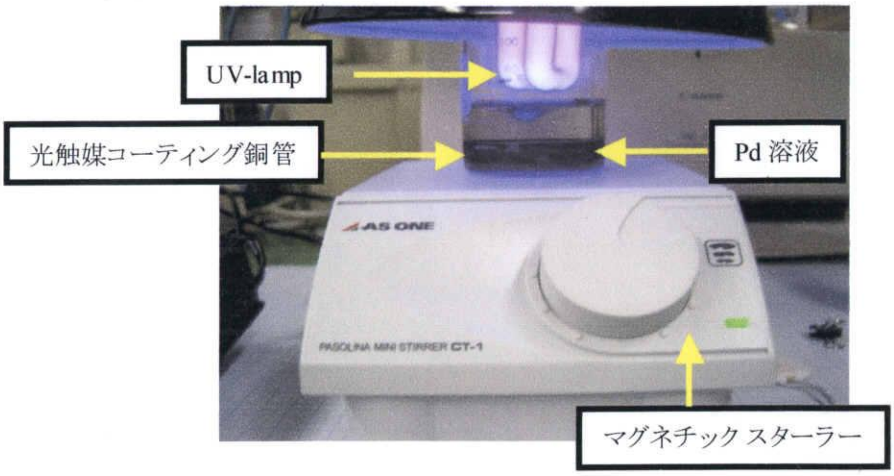



図 6-16　光析出法による $TiO_2$ 粉末への金属担持

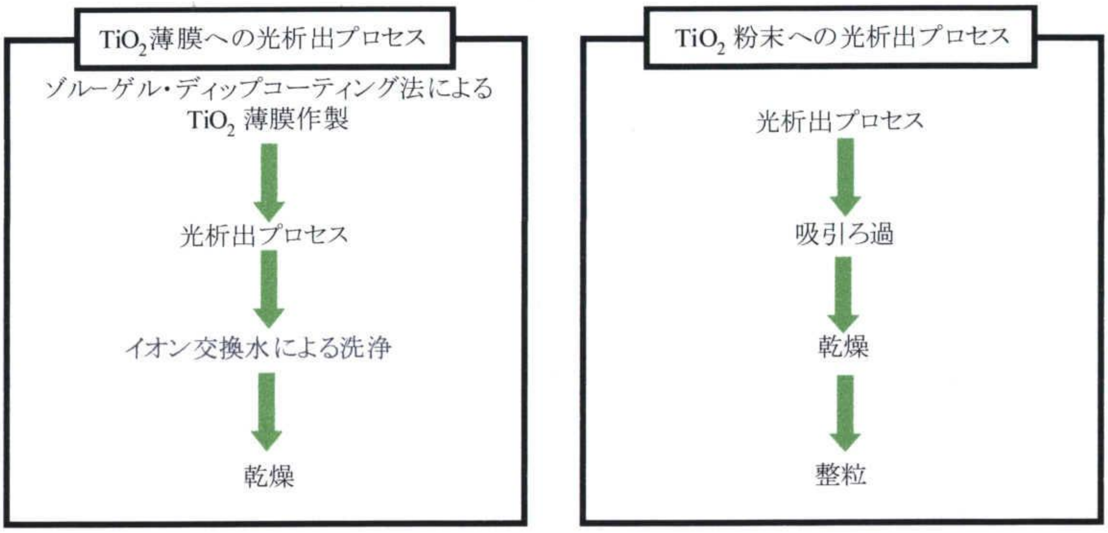
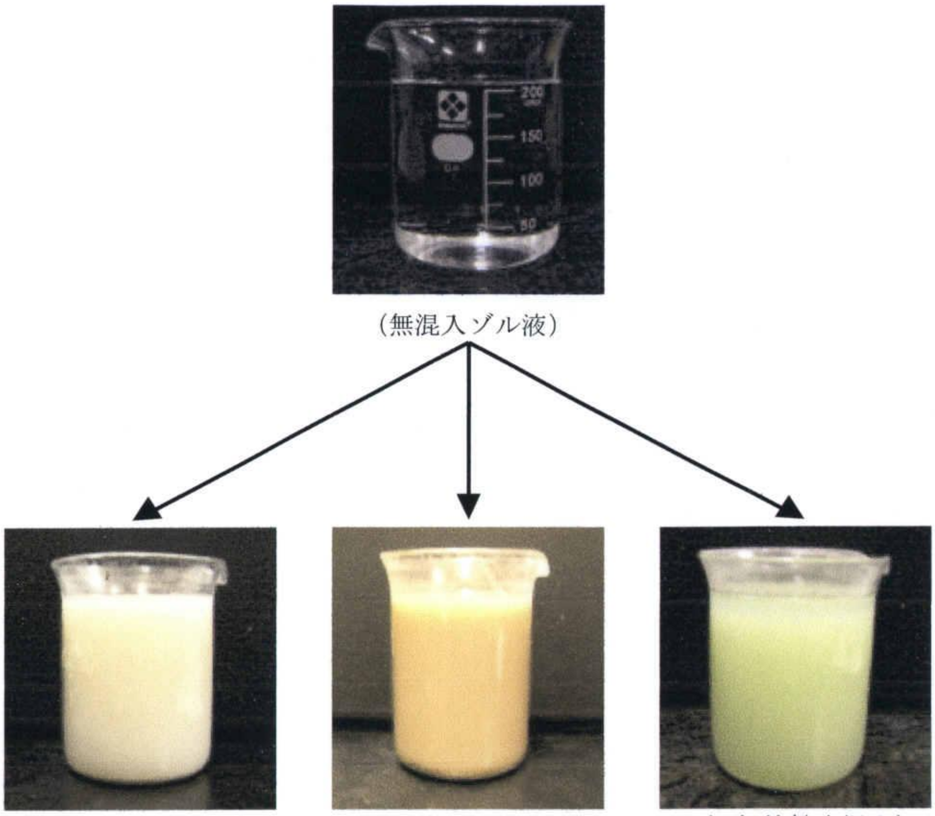



図 6-17　光析出法による金属担持フローチャート



（無混入ゾル液）

（Pd担持粉末混入）　（Cu担持粉末混入）　（Pt担持粉末混入）

図 6-18　各種金属担持光触媒粉末混入後ゾル液

**6-6-3.** 実験結果

図 6-19，6-20 に Pd 担持光触媒粉末を混入し，金属担持効果を検証した図を示す．図 6-19 には Pd 担持，金属担持をしていないタイプ（*R*=0，1）を併記し，金属担持効果の検証を行った．この図では，これまでと同様に紫外線照射 72 時間後の CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度を示している．この図から，Pd 担持タイプ（*R*=1（Pd-d））は金属担持をしていないタイプ（*R*=0，1）と比較していずれの濃度も低い結果となった．コーティング回数（*N*）: 3 において，各条件の全燃料種生成濃度を比較した場合，金属担持をしていないタイプ（*R*=0，1）はそれぞれ約 3,300ppmV，約 3,900ppmV で，一方 Pd 担持光触媒粉末混入タイプ（*R*=1（Pd-d））は約 2,000ppmV であることから，金属担持をしていないタイプ（*R*=0，1）と比べてそれぞれ 40%，49%も下回る結果となった．これまでに本研究で構築した方法と同様に作製したにも関わらず，今回の結果では金属担持およびコーティング回数増加（*N*=1→3）の 2 つの効果が $CO_2$ 改質濃度増加に現れなかった．

図 6-20 には，前図の Pd に加え，Cu，Pt を $TiO_2$ 光触媒粉末に担持したタイプの結果比較を示す．$TiO_2$ 薄膜は，光触媒担持粉末量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 1，3，焼成時間（*FD*）: 420s，焼成温度（*FT*）: 623K にて作製した．この図 6-20 は，これまでと同様に紫外線照射 72 時間後の CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度を示した．本図から，図

6-19 と同様に，本研究でこれまで確認してきたコーティング回数の増加に伴う $CO_2$ 改質性能の向上が見られなかった．図 6-20 のどの結果も全燃料種生成濃度は 3,000ppmV を下回る結果となり，図 6-19 の（*R*=1，*N*=1）と（*R*=1，*N*=3）で示した金属末担持光触媒粉末を $TiO_2$ ゾル液に混入して作製した薄膜の性能を超える結果を得ることはできなかった．ここで，本実験のもう一つの目的である $CO_2$ 改質に適した金属種の選定においては，低改質濃度間の比較ではあるが，図 6-20 より Pd を最適金属種とした．

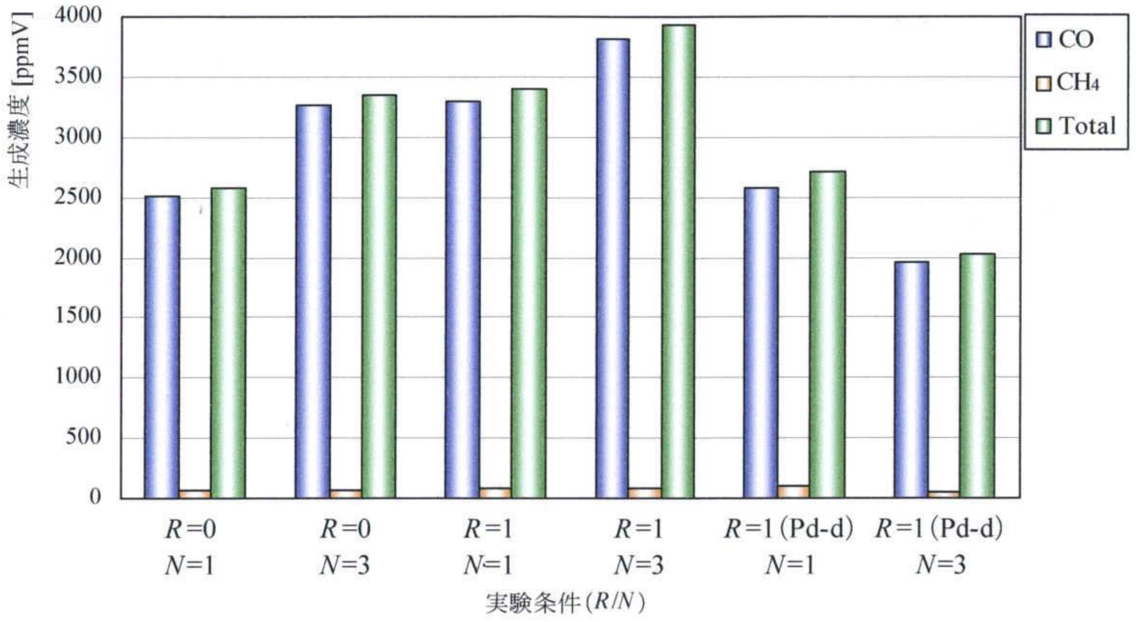



図 6-19　金属担持粉末混入と未金属担持による生成濃度比較（*FD*=420s，*FT*=623K）

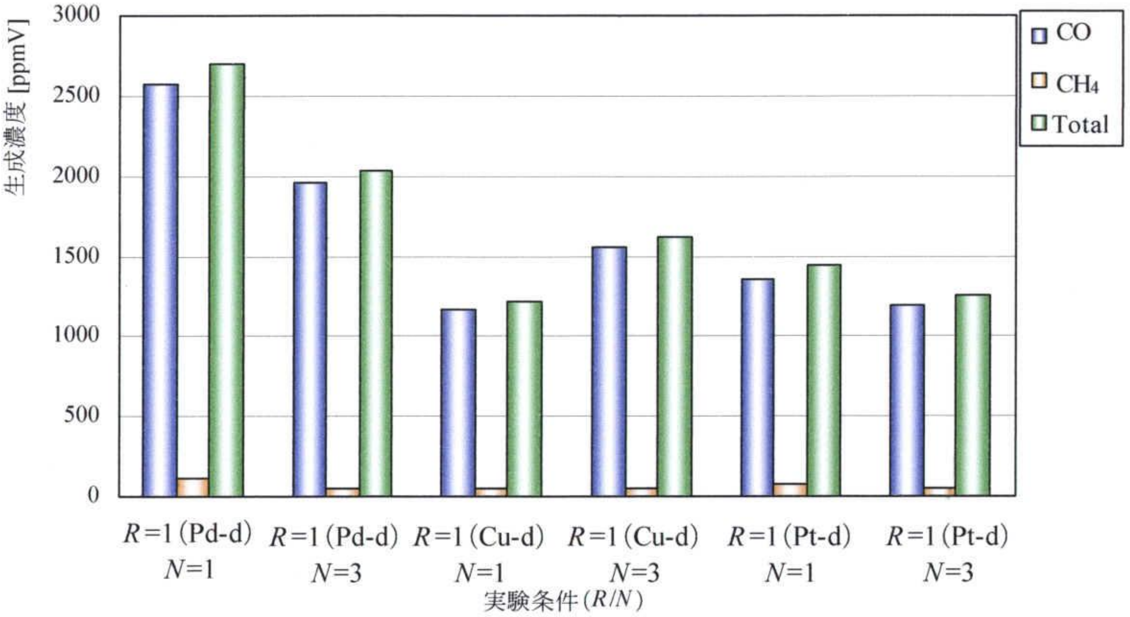



図 6-20　3 種金属担持粉末混入による生成濃度比較（*FD*=420s，*FT*=623K）

## 6-7. 金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製（焼成時間変更）

### 6-7-1. 実験概要

前述のように理論的根拠と実験的根拠の 2 点から金属担持効果が期待されたにも関わらず，その効果による燃料種生成濃度の増加が今実験では認められなかった．その原因は，金属担持を考慮した焼成時間 (*FD*) の選定をしなかったためであると考える．本研究では，昨年度，焼成時間（*FD*）変化に伴う生成燃料種分布を調査し，焼成時間（*FD*）変化に伴い燃料種である CO と $CH_4$ の生成比，CO : $CH_4$ に変化が生じることを確認した．それは，焼成時間（*FD*）が短い（60，180s）と炭化水素系燃料種の生成が増加し，一方焼成時間（*FD*）が長い（420，540s）と CO が増加する現象である．また，石谷ら [1-13] の報告においては，金属担持に伴い $CH_4$ の生成が増加すると報告されている．そこで，炭化水素系の燃料種生成量を増加させるために焼成時間（*FD*）を 420s から 180s に変更した．

### 6-7-2. 実験結果

図 6-21 は，焼成時間（*FD*）を変更させた場合の各種金属担持光触媒粉末混入で作製した光触媒薄膜の燃料種生成濃度を比較したものである．今回の光触媒薄膜成膜条件は光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 1，焼成温度（*FT*）: 623K，そして焼成時間（*FD*）: 180s で，これまでの焼成時間（*FD*）: 420s のものと比較した．この図は，これまでと同様に紫外線照射 72 時間後の CO 濃度, $CH_4$ 濃度, 全燃料種生成濃度を示している．この図から，各金属種において，CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度の各濃度は焼成時間（*FD*）の変更に伴い増加した．特に炭化水素系である $CH_4$ 濃度は顕著に増加傾向が見られた．Pd 担持光触媒粉末混入 (*R*=1 (Pd-d)) を例にとると，$CH_4$ 生成濃度において，107ppmV（*FD*=420s）から 687ppmV (*FD*=180s) へと増加した．Cu 担持光触媒粉末混入（*R*=1 (Cu-d)）や Pt 担持光触媒粉末混入（*R*=1（Pt-d)）においても，Pd の傾向と同様に $CH_4$ 濃度が大きく増加した．Cu 担持の場合 49ppmV（*FD*=420s）から 271ppmV（*FD*=180s）へと増加し，Pt 担持の場合 70ppmV（*FD*=420s）から 333ppmV（*FD*=180s）へと増加した．

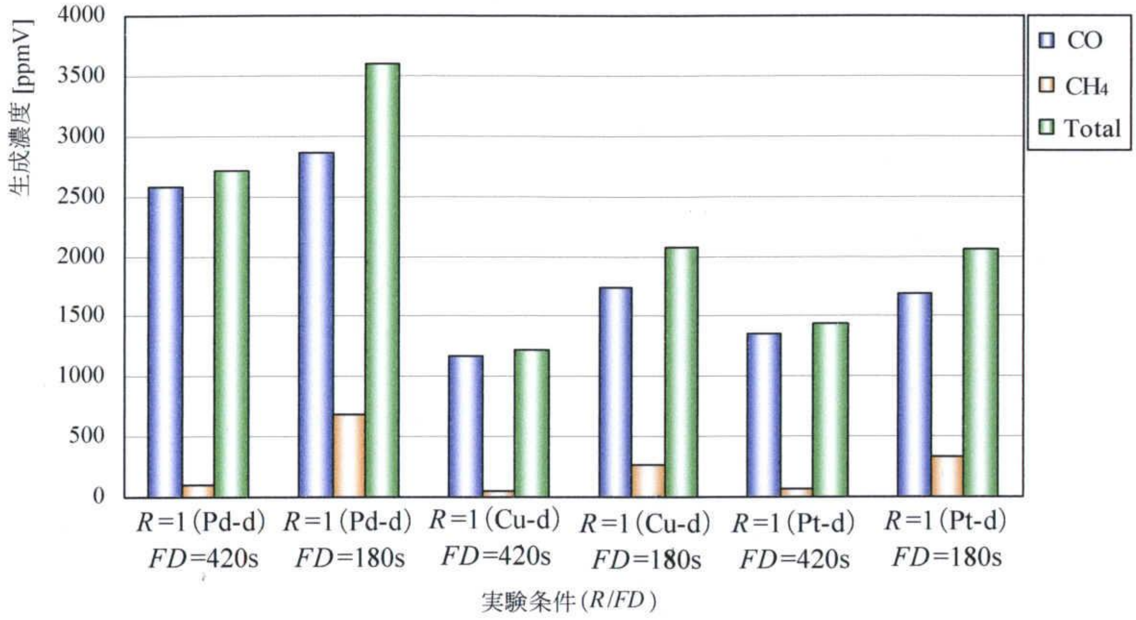



図 6-21　焼成時間変化における生成濃度比較（*R*=1wt%, *N*=1, *FT*=623K）

図 6-22 は，焼成時間（*FD*）を変更させた場合の各種金属担持光触媒粉末混入で作製した光触媒薄膜の燃料種生成濃度を多コーティングで比較したものである．ここでは，光触媒薄膜成膜条件は光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%, コーティング回数（*N*）: 3, 焼成温度（*FT*）: 623K, 焼成時間（*FD*）: 180s で，これまでの焼成時間（*FD*）: 420s のものと比較した．この図は，これまでと同様に紫外線照射 72 時間後の CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度を示している．この図から，各金属種において，CO 濃度，$CH_4$ 濃度，全燃料種生成濃度の各濃度は焼成時間の変更に伴い増加した．特に炭化水素系である $CH_4$ 濃度は Pd 担持光触媒粉末混入（*R*=1（Pd-d））において，53ppmV（*FD*=420s）から 2,494ppmV（*FD*=180s）へと大きく増加した．本研究では，焼成時間を変化させても，石谷ら [1-13] 報告のように Pd が $CO_2$ 改質最適金属種ということを確認した．結果として金属担持（Pd）を用いることで $CO_2$ 改質性能は大きく向上した．また，図 6-21，6-22 の *FD*=180s の結果を比較すると，どの金属種においても，前節では確認できなかったコーティング回数（*N*）の増加に伴う生成濃度の増加が確認できた．例として Pd 担持（*R*=1（Pd-d））を取り上げると，全燃料種生成濃度はコーティング回数（*N*）の 1 から 3 への増加に伴い 3,591ppmV から 7,137ppmV へ 98%増加した．

今回の金属担持導入の調査において，最高濃度取得条件は，金属担持光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%, コーティング回数（*N*）: 3, 焼成温度（*FT*）: 623K, 焼成時間（*FD*）180s において Pd を担持金属種に用いた場合である．この条件を Pd 未担持光触媒を混入した場合（$TiO_2$ 光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%, コーティング回数（*N*）: 3, 焼成温度（*FT*）: 623K, 焼成時間（*FD*）: 180s）と比較すると，85%も改質性能の向上が得られた．

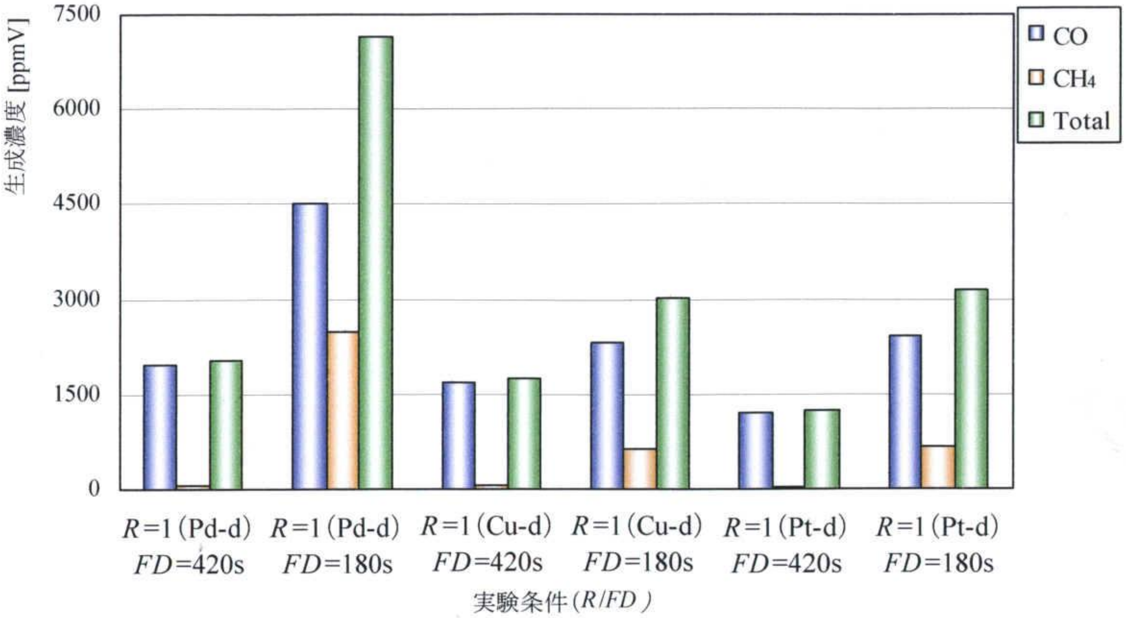



図 6-22　焼成時間変化における生成濃度比較（$R$=1wt%，$N$=3，$FT$=623K）

## 6-8.　金属担持導入におけるまとめ

本研究では，6-5 節から光触媒薄膜の $CO_2$ 改質性能向上のために，2 種類の金属担持方法を用いて，その効果の検証を行ってきた．ここでは，そのまとめを述べる．

1. 光析出法による光触媒コーティング銅管へ金属担持

ゾル－ゲル・ディップコーティング法にて作製した光触媒薄膜への光析出法による Pd 担持効果の検証では，6-4 節で得られた成膜基本条件を基に作製した光触媒コーティング銅管に光析出法にて Pd 担持を行った．その結果，条件によっては Pd 担持タイプが担持していないタイプを上回る結果となったものの，ほとんどの条件では金属担持タイプが下回り，担持の有無に関わらず生成濃度に差異が見られず，金属担持効果はしなかった．

2（1）.金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製（焼成時間（$FD$）: 420s）

今回の実験では，前年度の研究成果（ゾル液への $TiO_2$ 粉末混入効果）と金属担持効果の発現をねらい，$TiO_2$ 粉末に光析出法による金属担持を行い，金属担持光触媒を $TiO_2$ ゾル液へと混入した．この混入ゾル液を用いて，ゾル-ゲル・ディップコーティング法にて光触媒薄膜を銅管上に作製した．今回の実験でも金属担持を行っていないタイプを下回り，またしても金属担持による効果は発現しなかった．また，Pd に加え Cu，Pt を導入したものの効果は得られなかったが，金属種間の比較では Pd が一番良い結果となった．

2（2）.金属担持光触媒粉末のゾル液に混入による薄膜作製（焼成時間（$FD$）: 180s）

今回の実験では金属担持効果として炭化水素系燃料種の生成濃度増加に着目し，本研究

でこれまでに燃料種ガスのCOと$CH_4$の生成割合の変化を確認している焼成時間（*FD*）の影響を考慮し，焼成時間（*FD*）を420sから180sに変更した．焼成時間（*FD*）の変更に伴い，各金属種において，前の420sの結果を上回るだけでなく，これまでの金属担持をしていない条件と比較しても生成濃度が増加した．特にPd担持光触媒粉末を混入した場合には，紫外線照射72時間後の全燃料種生成濃度が約7,000ppmVに達し，通常光触媒混入タイプと比べて85%も上昇する結果を得られた．

## 6-9.　金属担持導入における考察

6-5-4節に述べたように，光触媒コーティング銅管への金属担持では，薄膜の剥離が原因で効果を得られなかったと考えられる．それに対して，金属担持光触媒粉末をゾル液に混入した実験では，焼成時間（*FD*）が金属担持効果の発現の有無に影響したと考えられるが，どのように影響しているかは未解明であった．また，石谷らの報告[1-13]や今回の実験からも，Pdが$CO_2$改質の最適金属種という結果になったが，そのPdが何故適しているかについてはブラックボックスな部分が多い．そこで，ここでは焼成時間（*FD*）とPdが$CO_2$改質性能に及ぼす影響・効果について考えた．

### 6-9-1.　焼成時間の影響

焼成時間（*FD*）について，その変化に伴い燃料種ガスのCOと$CH_4$の生成割合の変化が生じることを本研究ではこれまでに確認してきた．その原因として，

(i) 粒子径，気孔数の違いによる表面性状の違い

焼成時間の変化によって，$TiO_2$の粒子径が変化し，さらにはゾル液中の有機物の揮発による気孔数が影響を受け，薄膜の表面性状が変化したと考える．原子力間顕微鏡（AFM）にて幾つかの条件について測定を行った結果，焼成時間が長い方へシフトすればするほど，表面の起伏が激しくなり，また表面積も増大が見られた．

(ii) 有機物の残存影響

薄膜のエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）結果においてClが析出しており，$TiO_2$ゾル液中の残留物の存在と関連があると考えられる．しかしながら，573K程度以上の温度で空気焼成すれば有機物が燃焼して残留しないと報告されていることから，残留していてもその影響は小さい．されど，焼成時間（*FD*）が短くなるほど，残留の可能性は高くなると考える．

(iii) 結晶状態の違い

X線回折分析（XRD）にてコーティング回数（*N*），焼成時間（*FD*）変化によるX線分析を行った．その結果，基材であるCu，その酸化物CuO，ルチル型の$TiO_2$，金属Tiが確認された．しかしながら，焼成時間（*FD*）の差異によって，片方がアナターゼ，もう一方がルチルといったような結晶状態の差異は確認できなかった．

を挙げてきたが，どれも推測の域でしかなく，その原因は未解明であった．

### 6-9-2. $TiO_2$ 粉末 XRD 分析

そこで，今回は（iii）の XRD に着目した．昨年度までの XRD 分析は銅管から切り出した 10mm×10mm の銅管片に X 線分析を行った．図 6-23，6-24 に示す $TiO_2$ 粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：3，焼成温度（*FT*）：623K，焼成時間（*FD*）：180s（図 6-23），420s（図 6-24）の条件で粉末を焼成したものである．これら図から基材 Cu のピークである $2\theta$=43°，50°，73° でピークを示し，対象である $TiO_2$ については，ピークを検出できていなかった．

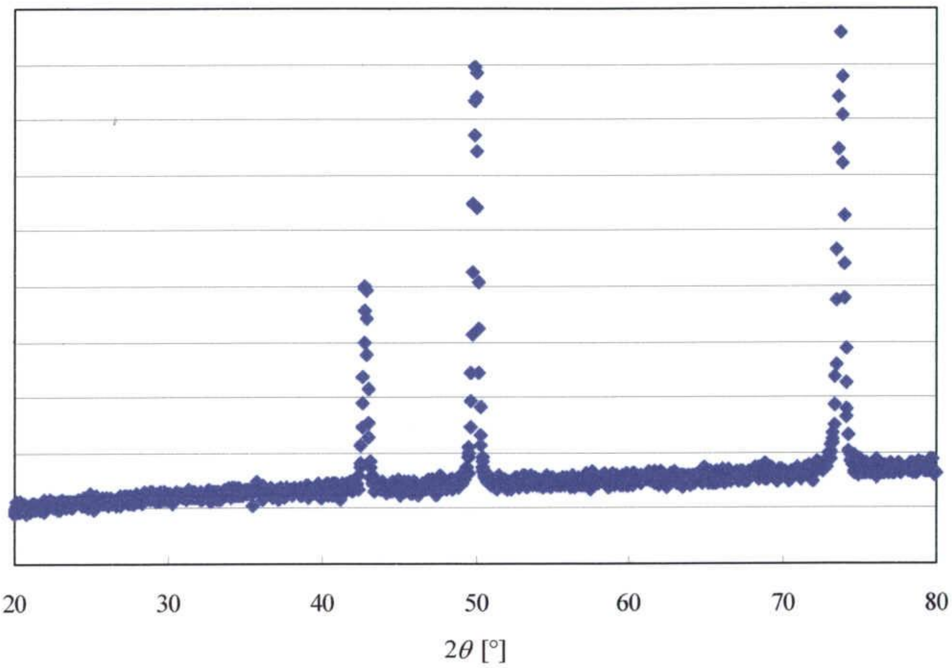



図 6-23　Cu を基材とした $TiO_2$ 薄膜の X 線回折
（*R*=1wt%，*N*=3，*FT*=623K，*FD*=180s）

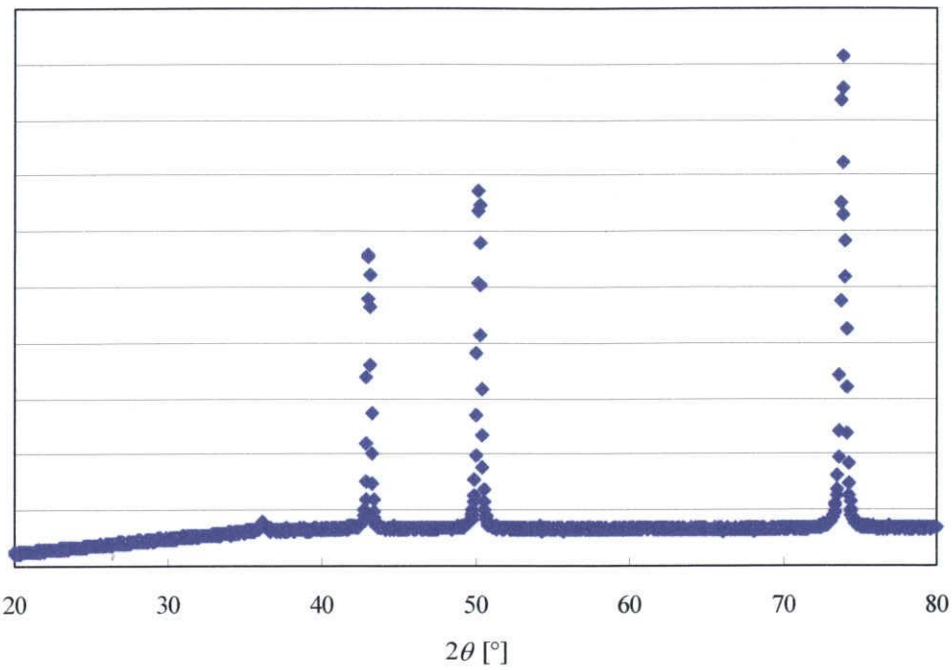



図 6-24　Cu を基材とした $TiO_2$ 薄膜の X 線回折
（*R*=1wt%，*N*=3，*FT*=623K，*FD*=420s）

その原因は，切り出し銅管片においてコーティング $TiO_2$ 重量（1 回コーティング膜厚：0.02μm にて計算）と基材 Cu 量を比較すると，Cu 重量が $TiO_2$ 重量のおよそ 12,000 倍もあり，この差のため $TiO_2$ のピークが出現しないと考えた．そこで，第 4 章に記載した条件で $TiO_2$ ゾル液を作製後，383K（$TiO_2$ ゾル液の溶媒である $H_2O$ と $C_2H_5OH$ の沸点を考慮した温度）にて $TiO_2$ ゾル液を乾燥させ，$TiO_2$ のみを残留させた後，薄膜作製条件と同様の条件にて焼成を行った．その後，$TiO_2$ を乳鉢で磨り潰して $TiO_2$ 粉末を作製し，粉末の XRD 分析を行った．

今回は本学機器分析センターの X 線回折測定装置（Rigaku 製　ロータフレックス RU-200 型）を用い，固有 X 線：$CuK_\alpha$，管電圧：40kV，管電流：120mA，ゴニオメーター走査速度：2°　$min^{-1}$ で，ゾルーゲル法から作製した $TiO_2$ の回折パターンを測定した．この方法で XRD 分析を行うことで，基材 Cu の影響を受けずに分析することが可能になった．

図 6-25，6-26 に $TiO_2$ 粉末を分析した XRD の結果を示す．図 6-25，6-26 は，$TiO_2$ 粉末混入量（*N*）：0wt%，焼成温度（*FT*）：623K，焼成時間（*FD*）：180s（図 6-25），420s（図 6-26）の条件で粉末を焼成したものの分析結果である．これらの図から明らかなように，焼成時間（*FD*）：180s ではピークのないブロードニングという形状が得られた．一方焼成時間（*FD*）：420s では，$TiO_2$ アナタ-ゼのピーク検出角度である 25°，35°，48°，53° 付近にてピークが認められたことから，アナターゼ型結晶になっていると考えられる．

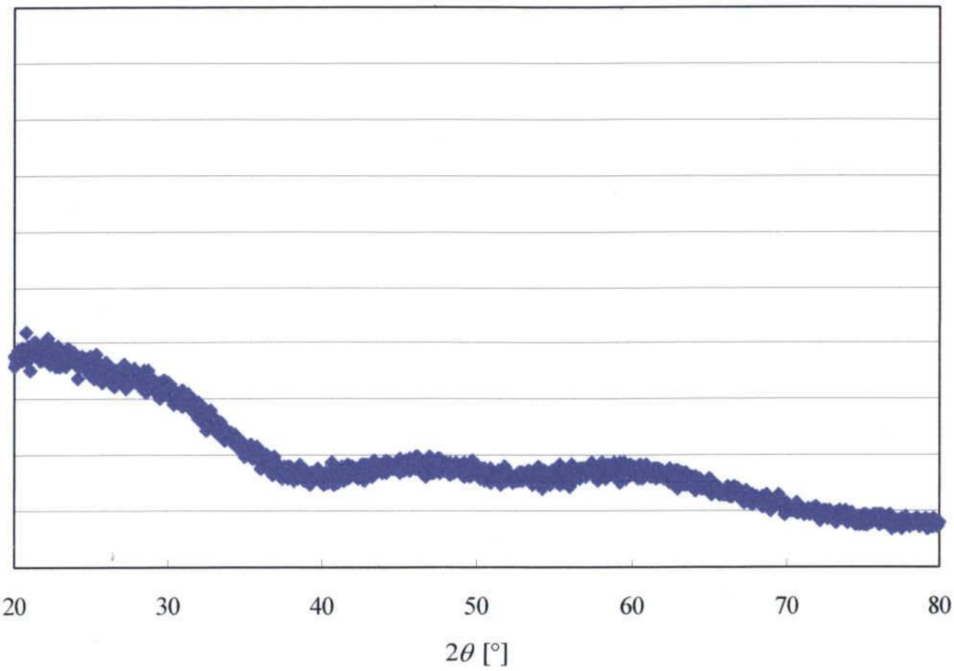



図 6-25　ゾル液から作製した $TiO_2$ 粉末の X 線回折
（*R*=0wt%，*FT*=623K，*FD*=180s）

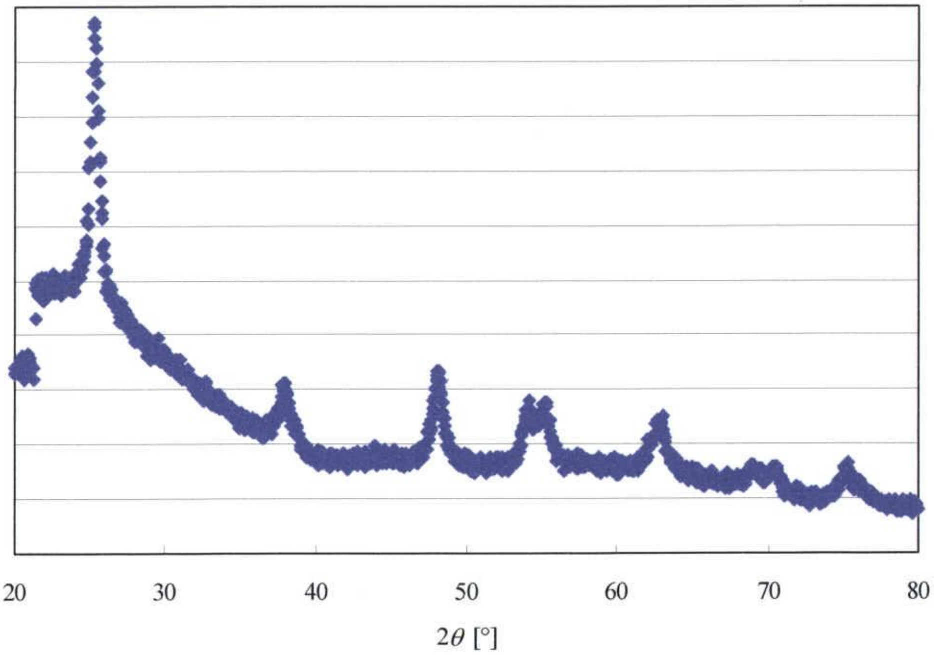



図 6-26　ゾル液から作製した $TiO_2$ 粉末の X 線回折
（*R*=0wt%，*FT*=623K，*FD*=420s）

一方，$TiO_2$ 粉末を $TiO_2$ ゾル液に混入して作製した分析用 $TiO_2$ 粉末の XRD の結果を示した図 6-27，6-28 からは，粉末混入した影響により焼成時間（*FD*）：180s では，$TiO_2$ のピー

クが小さく見られ，焼成時間（*FD*）：420s では図 6-26 と同様に $TiO_2$ のアナターゼのピークが見られ，混入粉末とゾル液の足し合わせたような強いピークが見られた．

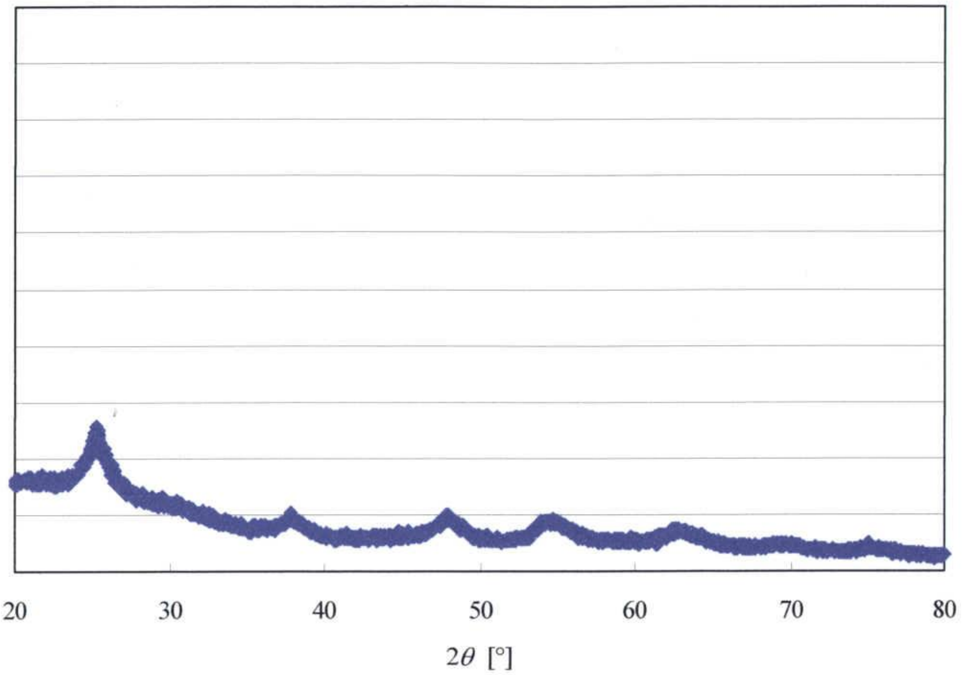



図 6-27　ゾル液から作製した $TiO_2$ 粉末の X 線回折
（*R*=1wt%，*FT*=623K，*FD*=180s）

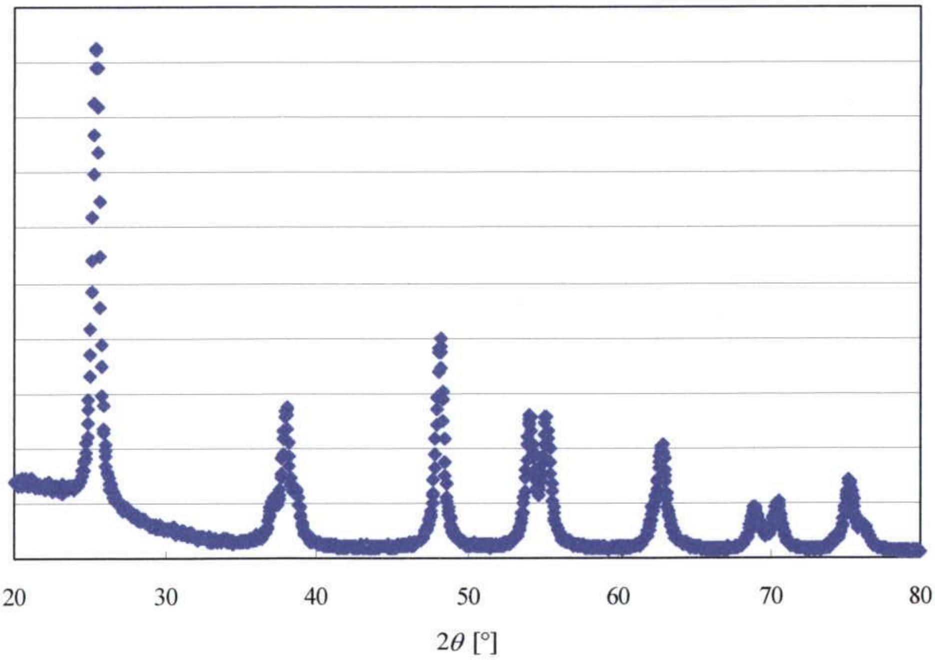



図 6-28　ゾル液から作製した $TiO_2$ 粉末の X 線回折
（*R*=1wt%，*FT*=623K，*FD*=420s）

今回の XRD 分析結果を以下のようにまとめる.

$TiO_2$ 粉末無混入の時：

*FD*=180s：ブロードニング状態

*FD*=420s：アナタ-ゼ結晶の状態

一方，$TiO_2$ 粉末混入の時：

*FD*=180s：ピークの弱いアナターゼ状態

*FD*=420s：ピークの強いアナタ-ゼ結晶の状態

（今回の 4 条件比較した場合）

**6-9-3.** 焼成時間の影響についての考察

ブロードニングが発生した図 6-25 やブロードニング状態に混入 $TiO_2$ 粉末のアナターゼピークが見られる図 6-27 の結果については，未だ議論されている問題がある．それは，生じたブロードニング状態の XRD 結果は，結晶状態が非結晶質であるアモルファスなのか，それとも結晶化はしているが，その粒子が超微粒子であるためにピークが出現しないという微粒子化状態か，である．アモルファスか微粒子かの状態の区別は現在できていないが，文献調査から，アモルファス $TiO_2$ について下記事項が報告されている．

アモルファス状態の薄膜を用いた場合，光触媒の特徴である親水現象における親水性や導電性の向上が報告されている [6-6]．つまり，光触媒の性能が向上していると考えられ，$CO_2$ 改質に必要な還元性能も向上していると思われる．一方，微粒子状態であった場合，第 3 章に記載した量子サイズ効果（3-11 節）や微粒子効果（3-15 節）が期待できる．また，アモルファス相と結晶相が混在する $TiO_2$ 皮膜では，皮膜強度と光触媒特性を併せ持つ $TiO_2$ を形成可能という報告 [6-12] もある．つまり，焼成時間（*FD*）：180s においては，アモルファス状態や微粒子状態，さらにはそれらの混在状態によって光触媒の還元性が向上したと考えられる．次の式（6-1）-（6-4）に，$CO_2$ が燃料種を生成するために必要な光触媒反応（$H^+$ と e-の数）を表すと，

$$CO_2 + 2(H^+ + e^-) \rightarrow CO + H_2O \tag{6-1}$$

$$CO_2 + 8(H^+ + e^-) \rightarrow 2H_2O + CH_4 \tag{6-2}$$

$$2CO_2 + 12(H^+ + e^-) \rightarrow 4H_2O + C_2H_4 \tag{6-3}$$

$$2CO_2 + 14(H^+ + e^-) \rightarrow 4H_2O + C_2H_6 \tag{6-4}$$

このように，燃料種を生成するために必要な光触媒反応の数は CO，$CH_4$，$C_2H_4$，$C_2H_6$ でそれぞれ異なる．還元性が向上したことにより，反応下での電子供給が増加し，反応がより多電子必要側へとシフトすると考えられる．

アナターゼ結晶である焼成時間（*FD*）：420s では，$TiO_2$ の $CO_2$ 還元初期生成物である CO

が主に生成し，逆に多電子を必要とする炭化水素系の生成は少ない結果が得られた．このことについて，石谷ら[1-9]は，「何も金属担持しない $TiO_2$ を用いた場合，主に2電子還元生成物であるCOが生成し，より還元された生成物はほとんど検出されなかった」と報告しているので，本研究においても，焼成時間（*FD*）: 420sの結果を裏付けるものと考える．

今回のXRDの結果および焼成時間影響をまとめると，焼成時間（*FD*）の短い条件では還元性が高く，表面積が小さいと考えられる．一方焼成時間（*FD*）が長い条件では，還元性が低く，表面積が大きいということが考えられる．焼成時間（*FD*）が短いと，還元性が高く，生成に多電子を必要とする炭化水素系を生成できるが，1つの反応対象に多電子を挿入することになる．また，表面積が小さい分，CO生成量および全体の生成量が少ない．一方，焼成時間（*FD*）が長いと，還元性が低く，1つの反応対象への挿入電子量が少ない．しかしながら，表面積が大きいことから多電子挿入の必要な炭化水素系の生成量が少ないものの，CO生成量は増加し，それによって全体の生成量も増加したと考えられる．

### 6-9-4.　焼成時間と金属担持

ここで，金属担持光触媒粉末の混入に焼成時間の変化がどう影響するかを考える．前述のように，金属担持光触媒粉末を混入して焼成時間（*FD*）: 180sで作製した薄膜では，大きい改質性能の向上が得られた．この理由は，3-16節の金属担持の効果，6-10-3節で記した焼成時間の短い場合のアモルファスや微粒子の効果に加えて，$TiO_2$ ゾル液から作製した光触媒部分がアモルファスの場合に，元々還元性の高い $TiO_2$ 薄膜部分に金属担持による還元性の向上やアモルファスと粉末（アナターゼ相）の混在による効果が得られ，$CO_2$ 還元性が大きく増加したのではないかと考える．今回の方法では，金属が表面に析出していなくても，薄膜自体の還元性が高いために金属担持効果が得られたのではないかと考えられる．

一方，焼成時間（*FD*）: 420sの場合金属担持したタイプと担持していないタイプであまり差異が見られなかった．焼成時間（*FD*）が長いと，金属担持効果により還元性が増加しても，担持金属量が微量なため元々の $TiO_2$ 薄膜の還元性が低く，単なる $TiO_2$ 粉末混入の効果と余り違いが表れなかったと考えた．また，3-16節に挙げた金属担持による分散性効果は，今回については，全体としての金属が微量である点，金属が表面に析出しているかどうかが不明な点を考慮すると，あまりないと思われる．

### 6-9-5.　$CO_2$ 還元における金属種選定

金属担持自体に効果があることは，3-16節に記載した．また，その金属種による効果も報告[3-16]されている．しかしながら，ある反応においてその金属種が効果的なのか，反応の「からくり」は未解明な点が多い．前節の金属担持の実験結果や石谷らの報告[1-13]では，$CO_2$ 還元においてPdを担持金属種に用いることが効果的であるが，どうしてPdが良いのかという点では未解明な部分が多い．石谷の報告[1-9]では以下のことが述べられている．

・担持する金属の種類によって，$TiO_2$ を用いた $CO_2$ 還元反応の効率および生成物分布は大

きな影響を受ける．

・金属電極を用いた $CO_2$ の電解還元反応の結果と比較すると，金属の影響は光触媒反応と電解反応でそれぞれ異なる．

・電解還元では $CH_4$ を効率よく生成した Cu が，光触媒では $CH_4$ の生成を加速しない

・この原因は光触媒反応過程で Cu が酸化され，溶液中に溶出してしまうためである．

・このように金属微粒子を $CO_2$ 光還元の触媒として用いる場合，金属自身の酸化のされにくさが必要な条件の 1 つ．

・何が反応の効率および生成物を決定する要因なのかは明らかになっていない．

そこで，本研究では Pd 系触媒によるメタノール水蒸気改質反応に着目した．これは，反応系は本研究のような $CO_2$ 改質ではなく，式（6-5）に示すような形である．

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2 \tag{6-5}$$

これは $CO_2$ を生成する反応経路であるが，この反応のために，燃料電池に関する研究の増加に伴い種々の金属系の触媒を用いた反応について報告[6-8]されている．これら報告によると，金属種によって反応経路の異なる反応が進行する．Iwasa ら[6-9), 6-10)]は，Pd-Zn 合金上では蟻酸メチル（$HCOOCH_3$）が生成し，Pd 単体では CO が生成する選択性が生じることを報告している．これら選択のメカニズムとして各種金属に対する吸着構造の違いにより，化学種の結合に影響し，生成物に差異が生じると説明されている．また Rodriguez ら[6-11), 6-12)]によると，Pd と CO の結合に関して，Pd 合金系よりも Pd 単体の方が高いことにより，電子授受性の差異が出ると報告している．すなわち，推測の段階ではあるが，本研究の $CO_2$ 還元においても，各種金属種と反応物である $CO_2$ と水の吸着構造や中間生成物，それに伴う電子の授受が異なることにより，金属種による生成分布が生じていると考えられる．その詳細を解明するには，反応中間生成物について電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance：ESR）による分析を行う必要があると思われる．本研究の場合，比較的，挿入電子を必要としない生成物 CO（電子数：2 個）と $CH_4$（電子数：8 個）を生成しやすい金属を用いることが目標濃度到達のためには最適であると考えられる．それは，多電子挿入しやすい金属を用いて多電子挿入を必要する $C_2H_4$（電子数：12 個），$C_2H_6$（電子数：14 個）が増加しても現状の生成量（数 10ppmV）が劇的に増加しても燃料下限濃度に到達するのは困難と考えるからである．本研究においては，これまでの報告や今回の実験から Pd が効果的と考えられる．

### 6-10. 反応平衡と長期実験

これまでに得られた光触媒薄膜作製条件を基に，改質実験をこれまでの測定時間としていた 24 時間毎の 72 時間からさらに延長し，$CO_2$ 改質反応が逆反応により見かけ上停止してしまう反応平衡点や，さらに逆反応の進行による燃料種生成濃度の低下が実際にどのような時間で発生するか，を把握することを目的とした実験について，ここでは述べる．

#### 6-10-1. 実験結果

図 6-29 に，Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 1，焼成温度（*FT*）: 623K，焼成時間（*FD*）: 180s（6-7 節の実験とは別日で作製した銅管を使用した.）にて作製した光触媒を用いた紫外線照射 384 時間後までの CO，$CH_4$，全燃料種（Total）生成濃度の実験結果を示す．この図から，今回の条件では，紫外線照射開始 120 時間後に反応のピークに達した．この時，CO 生成濃度 : 3,740ppmV，$CH_4$ 生成濃度 : 1,811ppmV，全燃料種生成濃度 : 5,639ppmV となった．この後の反応について，96 時間から 192 時間まで全燃料種生成濃度は約 5,000ppmV から大きな増減が見られず，今回の反応においては，紫外線照射開始後 96 時間で反応平衡に達したと考えられる．ピークの 120 時間後には徐々に生成濃度の減少が始まっており，逆反応進行のためであると考えられる．また，216 時間において生成濃度の劇的な減少が見られるが，これは，192 時間測定後に $CO_2$（30ml）追加を行ったためである．この目的は，$CO_2$ 追加によってリアクター内 $CO_2$ 濃度を増加させ，反応初期状態を作り出すことで反応が正方向に促進されるか確認を行うためである．$CO_2$ 投入後，最初の測定（240 時間）では生成濃度の減少が見られるが，その後の測定ではゆるやかではあるが再び上昇し始めた．しかしながら，実験初期のような増加は得られず，還元剤である蒸留水の減少や光触媒の反応性能の低下が考えられるので，今後蒸留水の追加や反応再活性化方法を検討する必要がある．

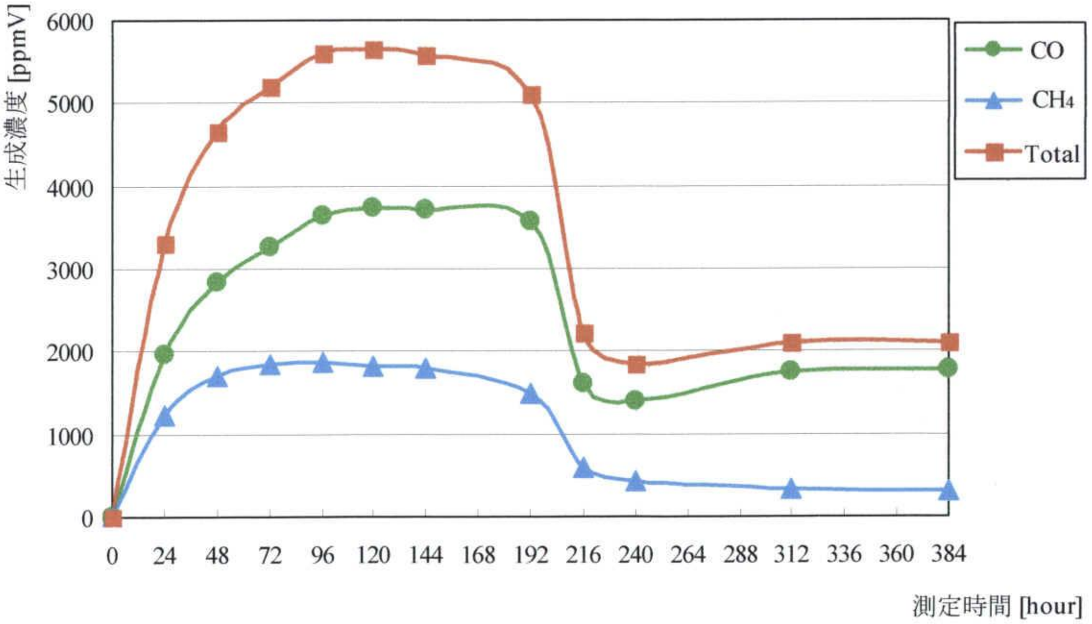



図 6-29　長時間実験における生成燃料の経時変化（*R*=1（Pd-d），*N*=1，*FT*=623K，*FD*=180s）

図 6-30-6-32 には，Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：3，焼成温度（*FT*）：623K，焼成時間（*FD*）：180s（6-7 節の実験とは別日で作製した銅管を使用した．）にて作製した光触媒を用いた紫外線照射 600 時間後までの CO, $CH_4$, 全燃料種（Total）生成濃度の実験結果を示す．

図 6-30 は CO 濃度，図 6-31 は $CH_4$ 濃度，図 6-32 は全燃料種生成濃度の経時変化をそれぞれ示している．今回は，240 時間まで 24 時間毎に測定し，燃料種生成速度の安定する 240 時間後からは 72 時間間隔の測定を行った．また今回は，前述した薄膜作成条件にて各々同条件を別日に 3 種類（①-③で示す）作製し，本研究の課題の 1 つである再現性についても検証した．

図 6-30 から，①は 528 時間，②は 384 時間，③は 312 時間で CO 濃度の化学平衡に達したと考えられる．また同図から，ピーク時の生成濃度は，①：17,923ppmV（528 時間），②：10,394ppmV（600 時間），③：11,906ppmV（312 時間）となった．

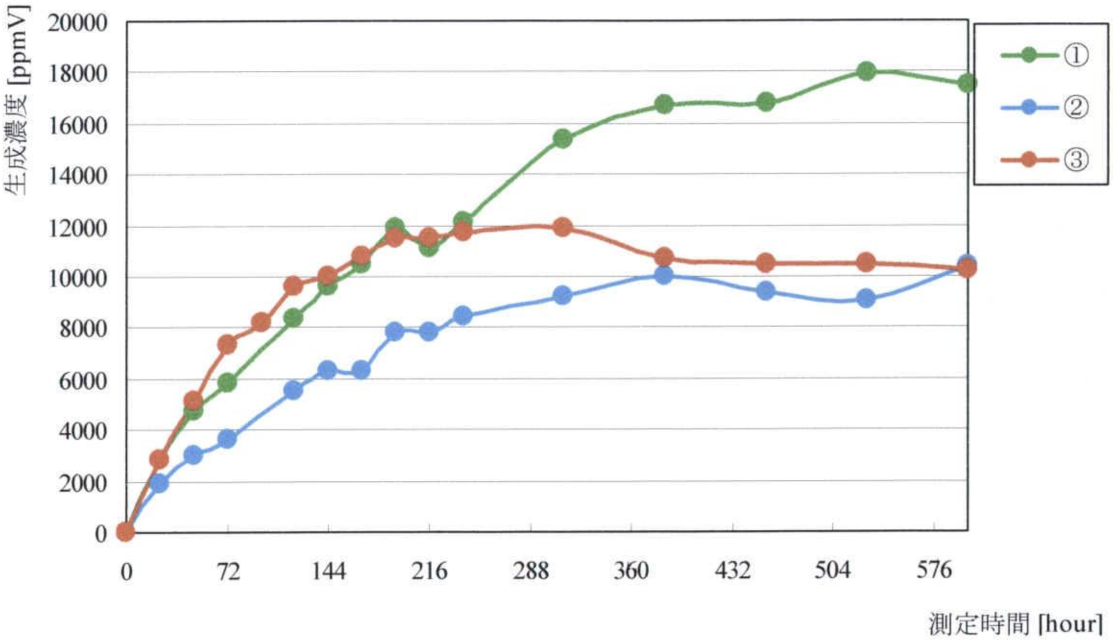



図 6-30　長時間実験における CO 生成濃度の経時変化（*R*=1（Pd-d），*N*=3，*FT*=623K，*FD*=180s）

図 6-31 の $CH_4$ 濃度の経時変化から，①，②では紫外線照射 312 時間前後まで生成濃度が増加し，直後に低下する現象が見て取れ，生成濃度の変化量が 0ppmV になることはなかった．一方③では，紫外線照射 144 時間以降 312 時間まで濃度変化が約 2,000ppmV と小さく，紫外線照射 312 時間以降では生成濃度が減少していることから，$CH_4$ が酸化され，$CO_2$ になる逆反応が起こっていると考えられる．また，ピーク時の生成濃度は，①：10,762ppmV（600 時間），②：5,422ppmV（312 時間），③：10,111ppmV（240 時間）となった．

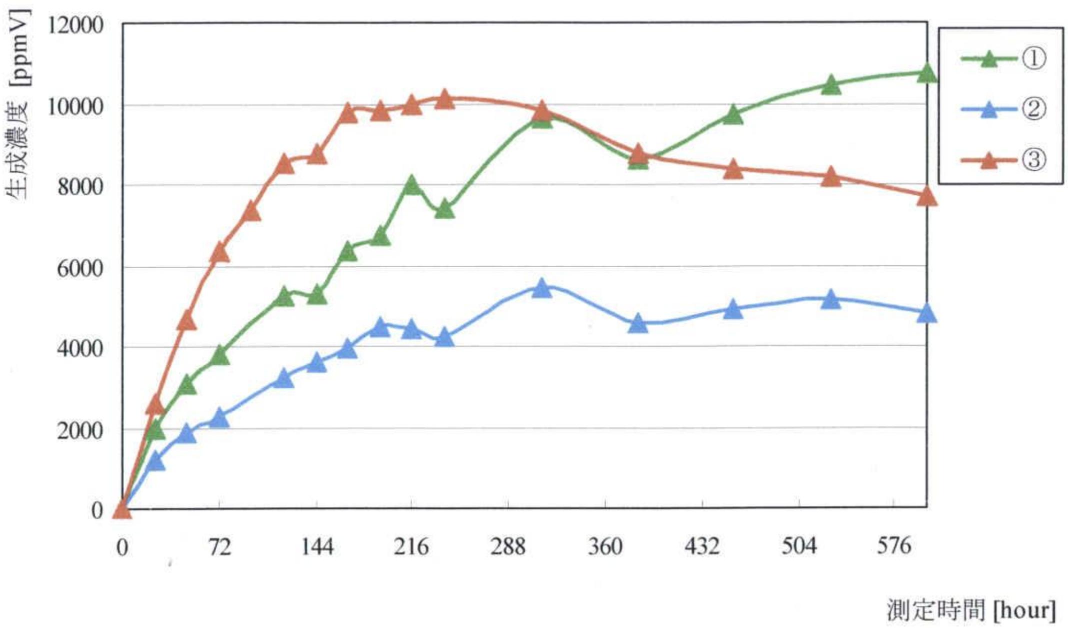



図 6-31　長時間実験における $CH_4$ 生成濃度の経時変化（$R$=1（Pd-d）, $N$=3, $FT$=623K, $FD$=180s）

全燃料種生成濃度の経時変化を示した図 6-32 において，③は図 6-30，6-31 の傾向を受けて紫外線照射 312 時間以降に生成濃度の低下が始まり，逆反応が進行し始めていると思われる．①では紫外線照射 528 時間以降，②では紫外線照射 312 時間以降に減少は見られないものの，反応平衡に達し始めていると思われる．また，ピーク時の生成濃度は，①：28,671ppmV（528 時間），②：15,307ppmV（600 時間），③：22,121ppmV（240 時間）となった．これまでほとんどの条件において，全燃料種生成濃度は CO 濃度が大半であり，CO 濃度ピーク=全燃料種生成濃度ピークの関係であったが，今回①，②ではそれに一致したものの，③では CO 濃度と $CH_4$ 濃度の差が約 1000ppmV で CO : $CH_4$=1.1 : 1 と 2 つの生成濃度が近いため，$CH_4$ のピーク濃度=全燃料種生成濃度ピークとなった．

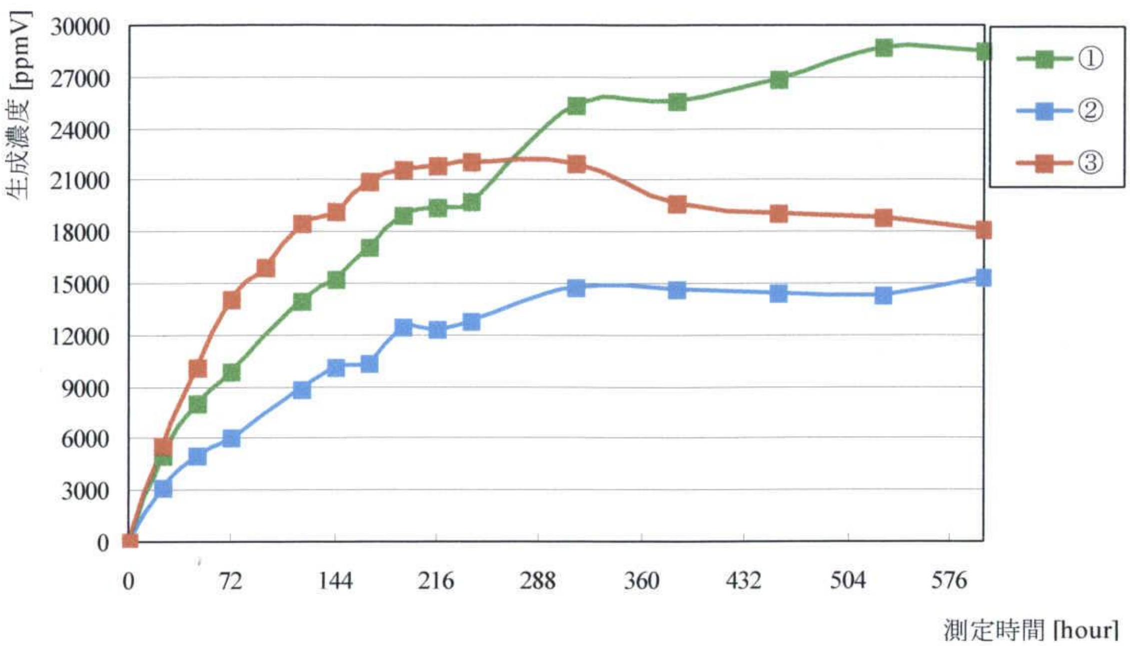



図 6-32　長時間実験における全燃料種生成濃度の経時変化
（*R*=1（Pd-d），*N*=3，*FT*=623K，*FD*=180s）

### 6-10-2.　考察

図 6-33 に，Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 1，焼成温度（*FT*）: 623K，焼成時間（*FD*）: 180s の図 6-29 で示した実験結果から式（6-6）より生成速度の経時変化を算出したものを示す．この図 6-33 に示す生成速度の推移を検証することで，時間経過に伴う生成速度の増減推移やゼロやマイナスの形で反応平衡と逆反応を顕著に把握することができる．式（6-6）に生成速度の定義式を紹介する．生成速度の定義には今回挙げた生成濃度増加量[ppmV]を測定間隔[hour]で除したものと，ある時間での生成濃度をその測定時間で除したものの 2 種類あるが，後者では化学平衡時に生成速度はゼロにはならないことから，今回は前者の式を採用した．

$$\text{生成速度 [ppm/hour]} = \frac{\text{生成濃度変化量 [ppmV]}}{\text{測定間隔 [hour]}} \tag{6-6}$$

図 6-33 の横軸は，変化後の測定時間を意味している．24 時間ならば紫外線照射 0-24 時間の生成濃度変化量であり，測定間隔 24 時間で除した値である．本図から，紫外線照射 0-24 時間に生成速度のピークを迎え，化学平衡に達したと思われる紫外線照射 96 時間後の値は低い状態を維持している．紫外線照射 144 時間，すなわち紫外線照射 120-144 時間から逆反応の進行により値がマイナスを取り始めており，紫外線照射 192 時間後には $CO_2$ 追加により大きく低減している．紫外線照射 240 時間後に生成速度はプラスに転じ始めたが，その値は小さく，初期状態には戻っていない．

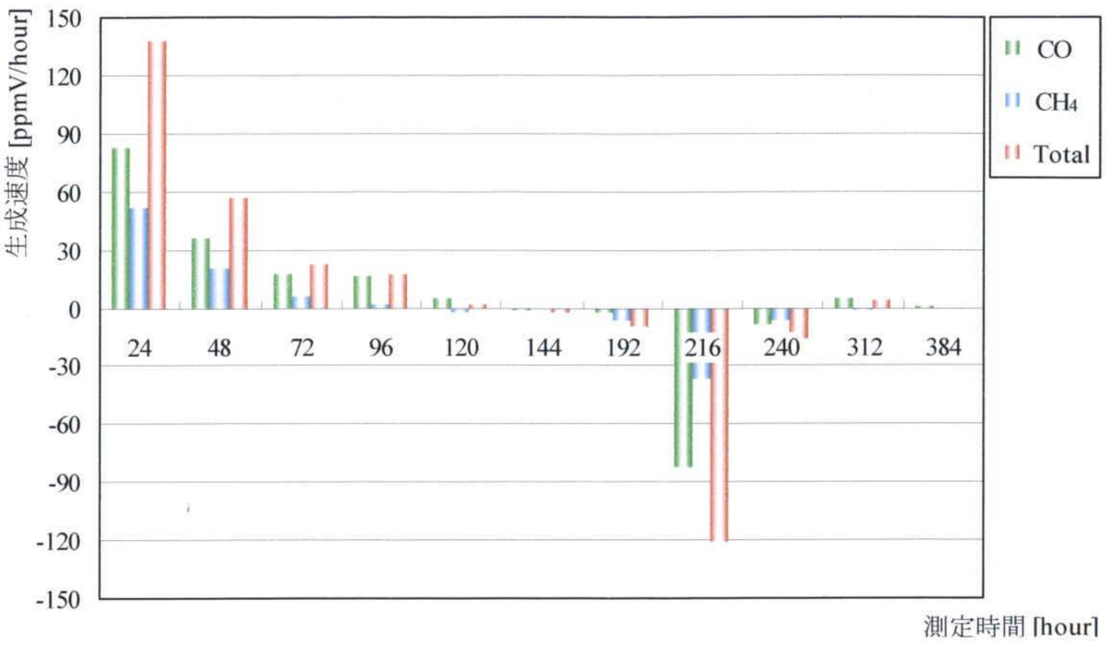



図6-33　燃料種生成速度の経時変化（$R$=1（Pd-d），$N$=1，$FT$=623K，$FD$=180s）

図6-33の結果を踏まえ，コーティング回数（$N$）を3回に増やした場合のCO，$CH_4$，全燃料種の生成速度の経時変化をそれぞれ図6-34-6-36に示す．前節の図6-30-6-32では，①，②，③の全燃料種濃度の最高値を比較すると，①：28,671ppmV（528時間），②：15,307ppmV（600時間），③22,121ppmV（240時間）であり，①と③の最高値の差は，最大87%も差が見られ，再現性を得ることができなかった．同様に図6-34-6-36の生成速度においても，当然ながら差異が生じており，また傾向の一致も見られなかった．

図6-34に示すCO生成速度の経時変化では，①では紫外線照射72時間後まで徐々に低下した後に少しの増加が見られ，紫外線照射192時間後には大きく上昇した．さらに，紫外線照射216時間後で大きく低下し，その後再び上昇するなど，生成速度が激しく変化した．②も①と同様に増減を繰り返す傾向である．③では，生成速度は紫外線照射192時間後まで急激に低下し，紫外線照射192-216時間では1ppmV/hourとなっている．紫外線照射312時間後には生成速度はマイナスの値を取っており，逆反応が進行し始めたと思われる．

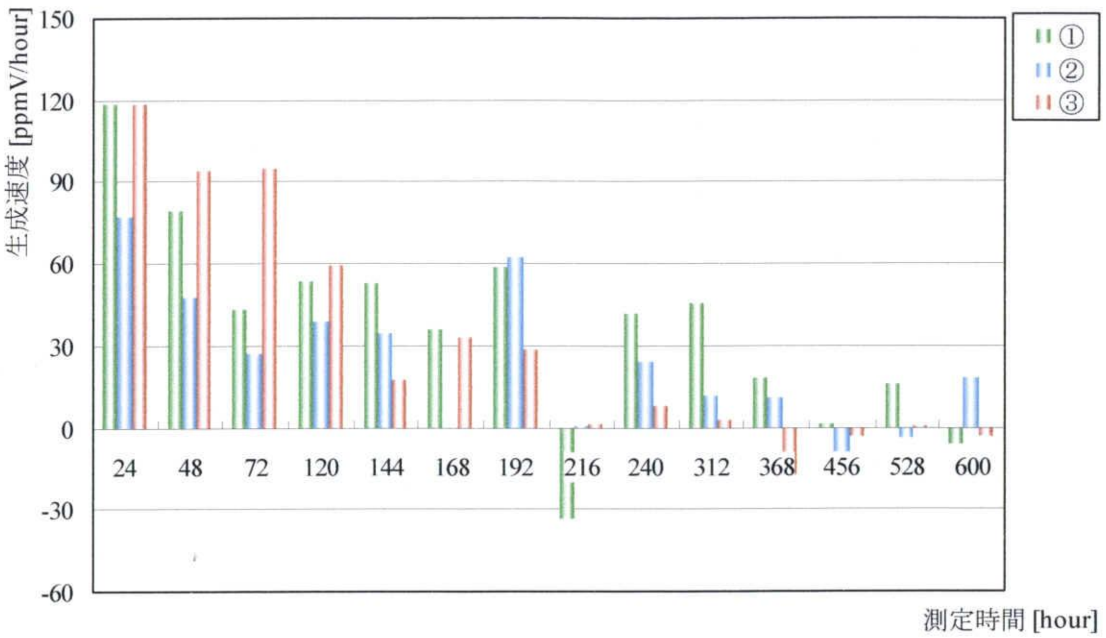



図 6-34　CO 生成速度の経時変化（*R*=1（Pd-d），*N*=3，*FT*=623K，*FD*=180s）

図 6-35 に示す $CH_4$ 濃度の経時変化について，①では紫外線照射 144 時間後まで減少傾向であるが，その後再び増加し，さらに紫外線照射 216 時間にて大きく増加する．しかしながら，生成速度は紫外線照射 240 時間ではマイナスに転じ，312 時間では再びプラスに戻った後，368 時間では，再びマイナスを取る．その後，三度プラスの値を示しつつ徐々に減少している．②も①と同様に±の激しい傾向である．図 6-34 と図 6-35 について，①における 216，240，368 時間の CO 濃度と $CH_4$ 濃度の傾向は逆転している．これは酸化還元反応により，CO を還元しての $CH_4$ 生成や $CH_4$ 酸化による CO 生成といった反応が生成速度に影響していると考えられる．しかしながら，今回①や②にはこの傾向が見られるものの，③では見られない．本実験結果には前述のように再現性に問題があるので，今後更なる調査が必要である．

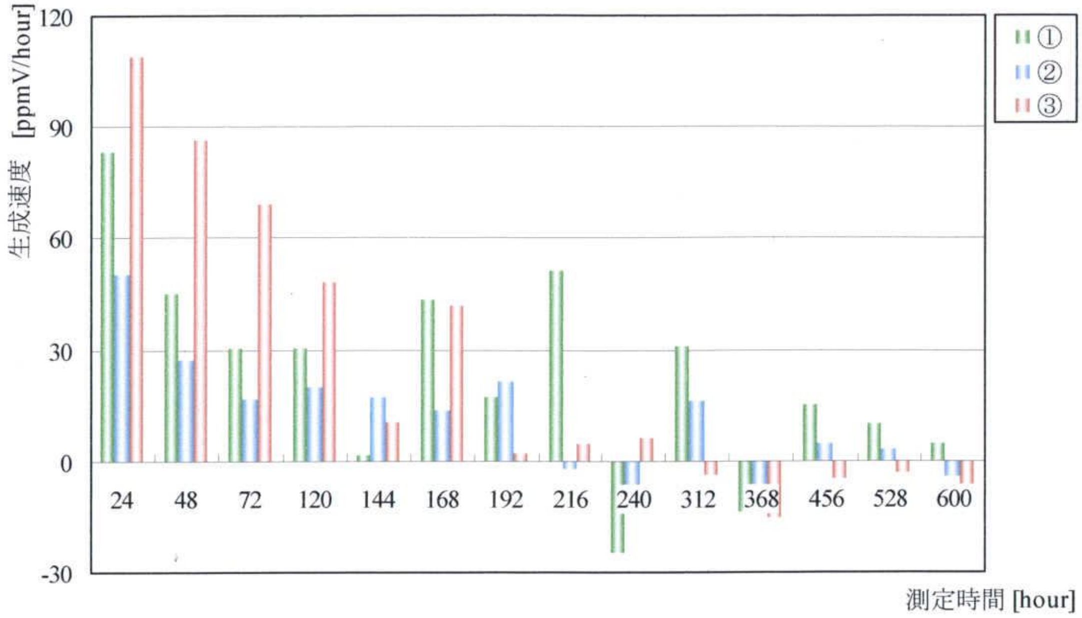



図 6-35　$CH_4$ 生成速度の経時変化（$R$=1（Pd-d），$N$=3，$FT$=623K，$FD$=180s）

図 6-36 に示した全燃料種生成速度の経時変化はこれまでの CO, $CH_4$ の結果を合算したものである．図 6-34，6-35 の CO，$CH_4$ の生成速度の経時変化で見られた増減推移の逆転現象を打ち消すような形であるが，両方の燃料種の増加時には全燃料種生成速度は大きく増加している．化学平衡に関して，①では図 6-32 に示す傾向の通り，紫外線照射 528 時間以降マイナスを取っていることから平衡状態に至り，逆反応が進行していると思われる．②では紫外線照射 312 時間以降に平衡状態に達していると思われるが，紫外線照射 600 時間にて少しだけ増加している．③では，紫外線照射 312 時間以降マイナスを示しており，平衡に達した後，逆反応が進行していると考えられる．図 6-29 で示したコーティング回数（$N$）：1 の時の結果と比較すると平衡状態に達する時間が遅れていることから，このことからも，コーティング回数（$N$）の増加が $TiO_2$ 薄膜の改質性能を向上させていることを確認できた．

また，本研究のこれまでの最高生成速度 194ppmV/hour（光触媒粉末混入量（$R$）：0wt%，コーティング回数（$N$）：11，焼成温度（$FT$）：623K，焼成時間（$FD$）：180s にて作製し，紫外線照射 48-72 時間で確認された．）を上回る生成速度として，条件①と③では紫外線照射 0-24 時間にそれぞれ 210ppmV/hour，235ppmV/hour が認められた．これより金属担持光触媒の効果を確認できた．しかしながら，前述の最高生成速度 194ppmV/hour を得た $TiO_2$ 薄膜は紫外線照射後 312 時間にて 31,273ppmV にまで到達しているが，①では 25,317ppmV（312 時間）と下回る結果となった．これは，今回算出した生成速度を平均化した平均生成速度について比較すると，62ppmV/hour（①，0-312 時間），58ppmV/hour（③，0-312 時間）に対し，本研究でこれまでに最高生成速度が得られた条件（最高生成速度 194ppmV/hour が得られた薄膜）では 100ppmV/hour（0-312 時間）と大きいことに起因すると考える．これより，今後は生成速度を維持できる非平衡改質条件を追求することが，目標とする CO，$CH_4$ 燃焼

下限濃度達成に近づくと考えられる.

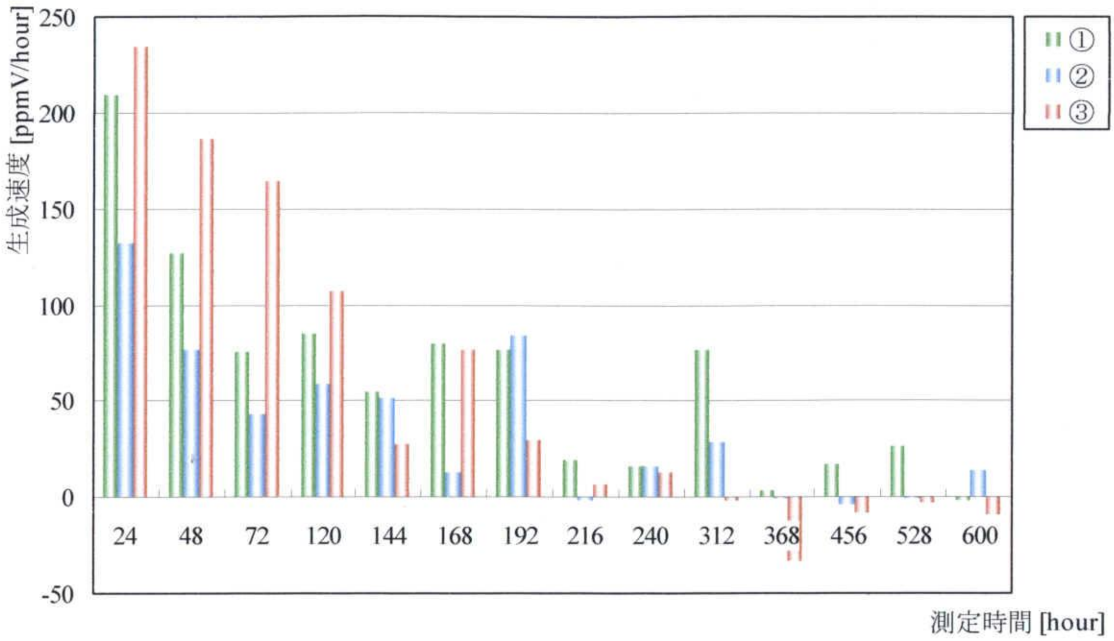



図 6-36　全燃料種生成速度の経時変化（$R$=1（Pd-d），$N$=3，$FT$=623K，$FD$=180s）

# 第 7 章　反応非平衡化

**7-1.**　はじめに

**7-2.**　反応非平衡化の評価

**7-3.**　チュービングポンプによる拡散促進

**7-4.**　脱酸素剤による酸素除去

**7-5.**　反応非平衡のまとめ

## 7-1. はじめに

本章では，第 1 章で述べた本研究の目的である反応性向上要素追求に取り組む．これまで本研究では，$CO_2$ 改質性能向上については，もっぱら光触媒薄膜の高性能化に取り組んできた．しかしながら，いくら光触媒薄膜の $CO_2$ 改質性能が向上しても，光触媒の酸化反応による生成燃料種が酸化される反応が進行して反応平衡に達し，やがては生成燃料種が減少するという逆反応問題があることを前章で述べた．式 (7-1) - (7-9) に示す反応スキーム [7-1), 7-2), 7-3)] を考えた場合，式 (7-3)，(7-4) で生成する $O_2$ によって生成燃料種が再び $CO_2$ に酸化されることが考えられる．

$$TiO_2 + h\nu(\mathrm{under380nm}) \rightarrow h^+ + e^- \tag{7-1}$$

酸化反応

$$H_2O + h^+ \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} \cdot OH + H^+ \tag{7-2}$$

$$\cdot OH + H_2O + 3h^+ \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} O_2 + 3H^+ \tag{7-3}$$

$$H_2O \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \tag{7-4}$$

還元反応

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} CO + H_2O \tag{7-5}$$

$$CO + 4H^+ + 4e^- \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} :CH_2 + H_2O \tag{7-6}$$

$$:CH_2 + 2H^+ + 2e^- \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} CH_4 \tag{7-7}$$

$$:CH_2 + :CH_2 \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} C_2H_4 \tag{7-8}$$

$$:CH_2 + :CH_2 + 2H^+ + 2e^- \underset{TiO_2,Cu}{\rightarrow} C_2H_6 \tag{7-9}$$

そこで，前述の反応平衡や逆反応を打破するために，2 種類の反応非平衡化を目的とした実験を行った．一つは，チュービングポンプを用いた閉鎖循環型装置による反応場からの燃料種分離と $CO_2$ の反応促進をねらいとした実験である．もう一つは逆反応因子である $O_2$ と反応性のある脱酸素剤をリアクターに装填し，$O_2$ 除去による逆反応の抑制をねらいとした実験である．

## 7-2.　反応非平衡化の評価

反応非平衡化の実験について，それぞれの条件について反応非平衡化の効果の有無を検証するに当たって，下記の 2 つの評価観点があると考えた．ここではそれらを紹介する．

### 7-2-1.　燃料種生成濃度による評価

これは，従来と同様の方法であり，第 6 章で示したような 24 時間間隔で 72 時間測定を実施し，72 時間後の燃料種生成濃度や生成速度を実験条件毎に比較する方法である．反応非平衡化を実現することで当然，反応が促進され，燃料種生成も促進されると予想できる．燃料種生成濃度や生成速度の値で反応非平衡化の効果発現の有無を検証する．

### 7-2-2.　生成速度推移による評価

これは，各条件において，生成速度の推移の増減を評価する方法である．24 時間間隔の 72 時間測定では，0-24，24-48，48-72 時間の 3 つ生成速度を取ることができる．通常これまでの実験では 0-24 時間における生成速度がピークで，それ以降減少する傾向のものがほとんどである．反応非平衡の効果として，逆反応を抑制することで，初期の生成速度を維持する場合や反応非平衡要素を導入していないものと比較して，生成速度の減少割合が小さい場合に，反応非平衡化の効果発現の有無を検証する．本研究では，第 6 章でも記載したように，再現性をまだ十分確立できていない．燃料種生成濃度にて過去のデータ（光触媒薄膜作製日の異なる条件）を比較した場合，仮に非平衡化要素導入タイプよりも未導入タイプの方が大きくなった際に，厳密に反応非平衡化効果がなかったと結論づけることは難しい．光触媒薄膜の改質性能自体が元々低い場合に上記の結果になると考えられる．逆に，反応非平衡要素導入タイプにおいて生成濃度が高い場合でも，再現性を考慮すると，結論づけるのに十分でないと考えられる．一方，生成速度推移で評価した場合，生成速度のピークは膜性能に依存する部分が大きいが，時間経過に伴いその速度を向上，維持，低下抑制といった部分の効果を検証した際に，反応非平衡要素導入による影響を大きく表現できると考える．よってその推移の変化割合を，反応非平衡化の効果の有無を検証できると考えることから，本研究では，生成速度の推移を反応非平衡化の効果の検証指標とすることにする．

## 7-3.　チュービングポンプによる拡散促進

反応非平衡化の効果発現の検証としてまず，チュービンプポンプ導入による実験を行う．これには，第 6 章で紹介した光触媒リアクターとチュービングポンプを連結させた，閉鎖循環型反応装置を用いた．ポンプによる強制循環を行うことで $CO_2$ と生成燃料種の拡散を促進させて，改質性能の向上や生成速度の推移を検証する．

### 7-3-1.　実験背景と目的

現状のバッチ式装置での自然対流による循環系では，光触媒の電子-正孔の生成速度と比較して反応物である $CO_2$ と生成燃料種の拡散速度が非常に遅く，そのため生成燃料種の酸化反応や反応対象気体である $CO_2$ の光触媒表面への到達が遅れるという問題が生じていると考えられる．図 7-1 に示すように光触媒反応の時間スケールは非常に早いと考えられる．

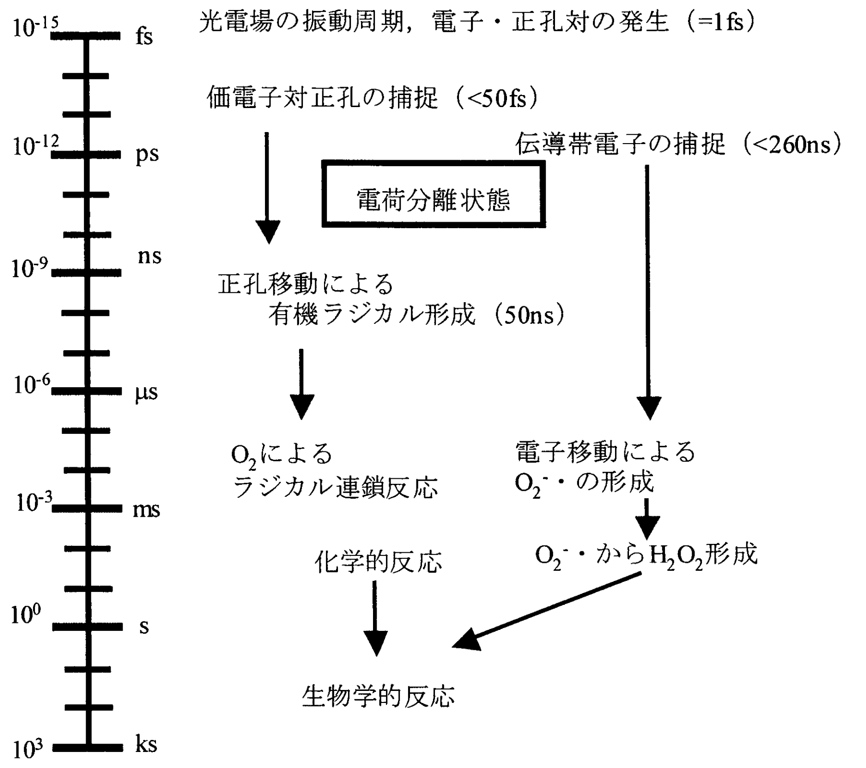



図 7-1　光触媒反応時間スケール [7-4)]

図 7-1 より，光触媒の正孔—電子に関連する反応は非常に速いと考えられる．光触媒反応（図中の ns~fs クラスの反応）は速いにも関わらず，目標と比較して実際の燃料種生成量が少ない．ここで試算によると，72 時間では $9.97\times10^{17}$ 個（伝導帯電子の捕捉=260fs で算出）の電子が生成している．これが CO 生成に必要な電子数 2 個に全て寄与したと仮定すると，約 300ppmV の CO が生成する計算になる．これはある反応場において，260fs で伝導帯が電子を捕捉している場合である．実際はより反応場が多いので，燃料種生成量は多くなると考えられる．しかしながら，実際の生成濃度はまだ目標濃度に到達していない．その原因を探るべく，式（7-10）[7-5), 7-6)] で示す一方拡散の式を用いて 2 成分気体（$CO_2$-CO）の拡散移動速度を求め，表 7-1 の条件下において，表 7-2 に示す物質移動流速，表 7-3 に示す時間スケールの算出をそれぞれ行った．

一方拡散の式

$$N_A = \frac{\rho D_{AB}}{(1-\omega)}\frac{\omega}{l} \tag{7-10}$$

$D_{AB}$ ：両成分気体の相互拡散係数[$cm^2/s$]，$\rho$ ：混合気体の密度[$kg/m^3$]

$\omega$ ：対象気体質量分率[-]，$l$ ：拡散距離[mm]

式（7-10）にて物質移動流束：$N_A$[$kg/(m^2 \cdot s)$]を求めた．

表 7-1　各種パラメーター

| 条件 | $D_{AB}$[$cm^2/s$] | 0.135 |
|---|---|---|
| | $\omega(CO_2)$[-] | 0.994 |
| | $\omega(CO)$[-] | 0.00639 |
| | $\rho$[$kg/m^3$] | 1.82 |
| | $l$ 半径方向[mm] | 2.5 |
| | $l$ 軸方向[mm] | 100 |
| | | |
| 体積比 | CO[vol%] | 1 |
| | $CO_2$[vol%] | 99 |
| | | |
| 装置関係 | 反応面積[$cm^2$] | 121.8 |
| | 反応スペース断面積[$cm^2$] | 2.87 |
| | 混合気体質量[g] | 0.109 |

表 7-2　物質移動流束：$N_A$[$kg/(m^2 \cdot s)$]（方向の半径，軸は図 7-2，7-3 参照）

| | 半径方向 | 軸方向 |
|---|---|---|
| CO | 6.33E-05 | 1.58E-06 |
| $CO_2$ | 1.53E+00 | 3.83E-02 |

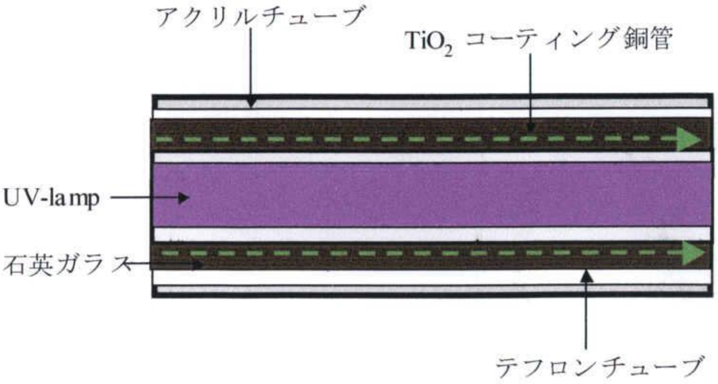



図 7-2　軸方向移動モデル（矢印方向に気体移動）

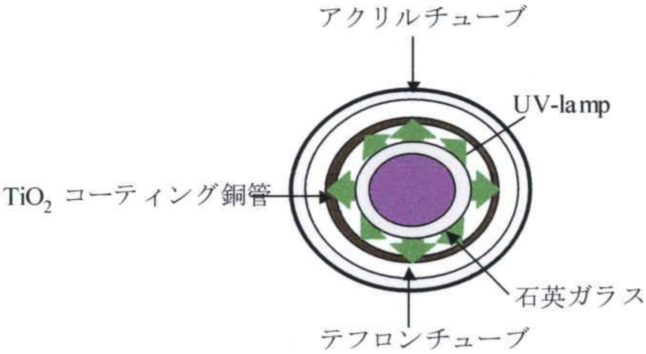



図 7-3　半径方向移動モデル（矢印方向に気体移動）

表 7-3　時間スケール比較[s]（合計質量と方向の断面積より算出）

| | 半径方向 | 軸方向 |
|---|---|---|
| CO | 9.01E-01 | 1.53E+03 |
| $CO_2$ | 5.79E-03 | 9.84E+00 |

表 7-3 から分かるように CO，$CO_2$ の時間スケールは図 7-1 の光触媒の時間スケールと比較すると非常に遅い．一番速いのは $CO_2$ の半径方向の移動で ms のオーダーである．一方，一番遅いのは CO の軸方向移動で $10^3$s のオーダーである．生成量の少ない原因として，ガスの移動速度が光触媒反応速度よりも遅いために燃料種が移動前に表面で反応してしまう逆反応が考えられる．移動速度が光触媒反応に比べて遅いことは，表面に被反応物が来ないという現象も招いていると考えられる．チュービングポンプを導入し，ガス移動流速を高めることで，これら問題の解決を図る．

### 7-3-2.　実験準備，方法

本研究では，図 7-4 に示すようなチュービングポンプ（アズワン：MP-1973D）とタイゴンチューブ（アズワン：32TR，6-587-14）に光触媒リアクターを組み合わせた閉鎖循環型反応装置を作製した．第 6 章に記載した方法と同様に光触媒リアクターを準備した後，ポンプも $CO_2$ でパージした後に蒸留水を封入し，紫外線を照射した．

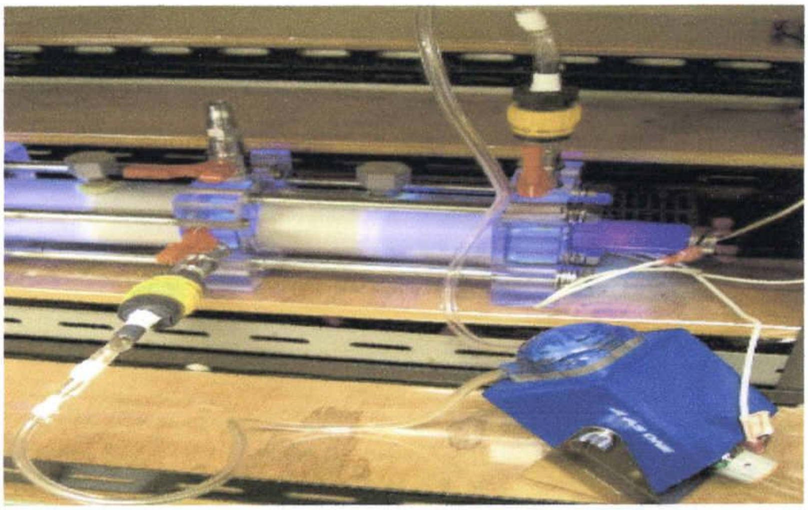


図 7-4　閉鎖循環型反応装置

図 7-5　チュービングポンプと配管部写真

### 7-3-3.　予備調査

今回チュービンプポンプを用いたのは，吸気・排気部を持たない構造になっているからである．各種機器，異径タイゴンチューブの接続部の水中加圧実験を行いリークがないことを確認した．タイゴンチューブはゴムチューブに比べガスバリヤー性に優れ，真空用に適しているといった特徴を有するので，採用した．また，チュービングポンプに関して，カタログには水を用いた際に 5-90ml/min の吐出量と記載されているが，本研究で用いる $CO_2$ のデータはなかった．そこでポンプと流量計（KOFLOC：サーマルマスフローコントローラー，MODEL3660）を配管し，流量を計測したところ 0-60ml/min の値を得た．

### 7-3-4. 金属無担持光触媒粉末混入薄膜による実験結果

第 6 章において，本研究の提案する光触媒薄膜は Pd 担持したタイプであるが，ここではまず，導入として光触媒粉末混入量 (*R*) : 1wt%，コーティング回数 (*N*) : 3，焼成時間 (*FD*) : 180s，焼成温度 (*FT*) : 623K に設定した金属無担持タイプによる実験を行った．今回の実験の目的は，単なるチュービングポンプの反応非平衡化の検証だけでなく，①実際の使用においてリーク等の問題がないかの確認，②同一日作製銅管をポンプなしにて 24 時間紫外線照射した際のガス濃度の個体差の影響があるかの把握，の 2 点である．これらを，チュービングポンプによる反応非平衡化の検証と同時に行った．さらに②で同一作製日における個体差がないことを確認した場合，今後行う実験では個体差初期調査は省く．

図 7-6 には，今回比較した 3 条件について，平均生成速度変化割合を示した．平均生成速度割合とは各時間（0-24，24-48，48-72 時間）の全燃料種生成速度を算出後，0-24 時間から 24-48 時間の速度の変化割合と 24-48 時間から 48-72 時間の速度の変化割合を平均化したものである．（この方法は，逆反応か何かによって生成速度が-値を取った際に分母の符号に注意する必要がある．）例としてポンプを導入していない通常タイプを挙げると，0-24 時間の生成速度 15ppmV/hour，24-48 時間の生成速度 13ppmV/hour，48-72 時間の生成速度 8ppmV/hour の 3 つ生成速度を算出後，15→13ppmVhour の変化割合の変化-13%，13→8ppmV の変化割合の変化-38%を平均化して，平均変化割合-26%を算出した．平均変化割合において，$CO_2$ 改質にとって望ましい一番の結果はその値が+を取ることであるが，初期生成速度をその後の速度が追い越すことは，容易ではない．（反応初期は反応対象が $CO_2$ のみだが，燃料種生成に伴い燃料種も反応対象となってしまう．）反応非平衡のためには，この値ができるだけ 0%に近づくことが望ましい．この方法を用いてこの割合が通常タイプよりも大きい時，反応非平衡化を得たと考える．本図から，平均変化割合は通常時の-26%に対して，ポンプ流速 30ml/min の時には-44%とさらに低い値となった．一方 50ml/min では，通常は照射時間が増加するのに伴い生成速度は低下するが，0-24 時間：18ppmV/hour，24-48 時間：10ppmVhour，48-72 時間：17ppmV/hour と急激な減少後，再び上昇したことから平均変化割合は+10%となり，増加した．50ml/min でさらに測定を継続してみると，144 時間後でも+3%と平均変化割合は減少しなかった．

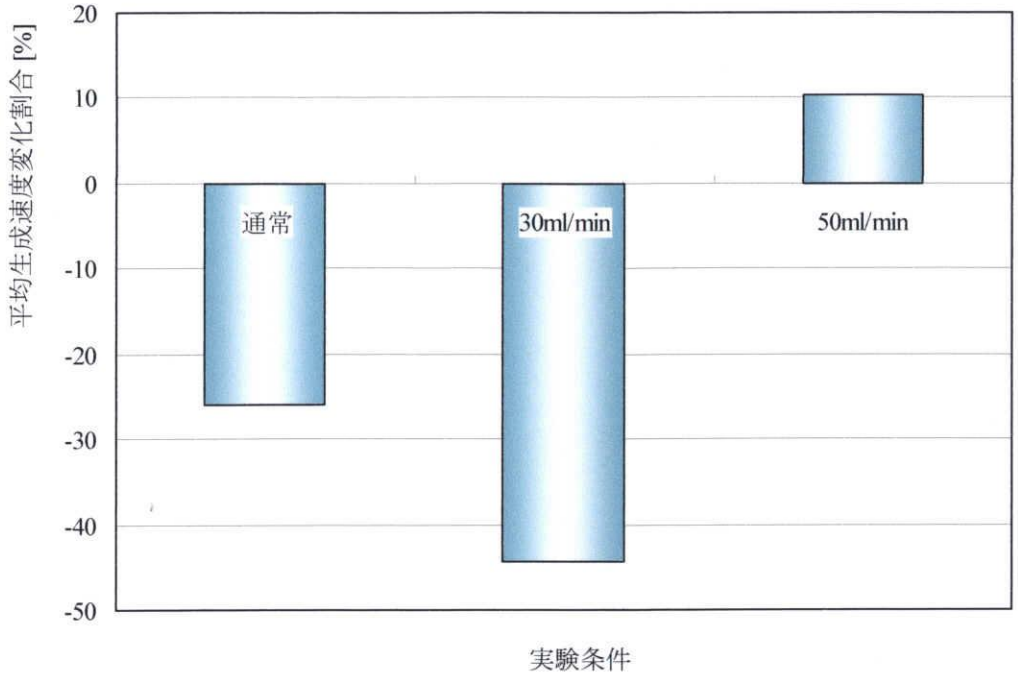



図 7-6　ポンプ導入における平均生成速度割合比較（*R*=1wt%，*N*=3，*FD*=180s，*FD*=623K）

**7-3-5.** 金属担持光触媒粉末混入薄膜による実験結果

今節では，第 6 章で得られた条件から，Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：3，焼成時間（*FD*）：180s，焼成温度（*FT*）：623K に設定した金属担持タイプによる実験を行った．前述の条件にて作製したものに対して，ポンプを導入しない通常タイプとポンプ流量が 10，30，50ml/min の合計 4 条件において，平均生成速度割合を比較した．その結果を図 7-7 に示す．この結果では，10ml/min の時に一番減少割合が高くなった．30ml/min は，図 7-6 では平均変化割合が-40%であったのに対し，本図では-1.3%と低い結果になった．50ml/min でも平均変化割合は-13%という結果になった．この 30ml/min の-1.3%という結果の詳細として，生成速度は 0-24 時間で 158ppmV/hour，24-48 時間で 20ppmV/hour，48-72 時間で 38ppmV/hour となった．つまり変化割合は-87%と+84%となり，極端な増減を繰り返している．50mi/min では，生成速度は 0-24 時間，24-48 時間，48-72 時間でそれぞれ 65ppmV/hour，61ppmV/hour，44ppmV/hour と変化し，変化割合は-6%，-28%で，その結果平均変化割合は-17%となった．つまり，30ml/min では極端な増減による平均値として-1.3%となったのに対し，50ml/min ではゆるやかな減少にて-17%となった．

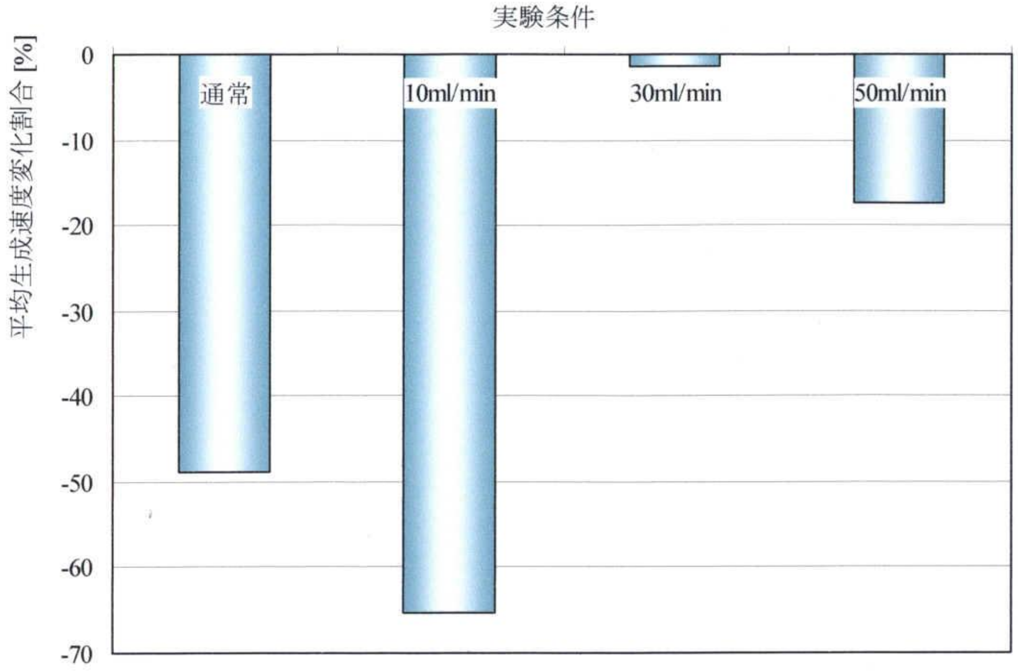



図 7-7　ポンプ導入における平均生成速度割合比較
（*R*=1wt%（Pd-d），*N*=3，*FD*=180s，*FD*=623K）

**7-3-6.** まとめと考察

7-3-4，7-3-5 節の結果から，ポンプによる強制循環による反応非平衡化について考える．無担持粉末混入と Pd 担持粉末混入の平均生成速度割合について，上記 2 節の結果から，導入していない場合では-26%，-54%という結果に対し，30ml/min では-44%，-1.3%．50ml/min では+10%，-17%となった．なお，無担持粉末混入では実施せず，金属担持粉末混入のみ調査した 10ml/min では-65%であった．また，表 7-4 には 72 時間後の全燃料種生成濃度を示した．

表 7-4　全燃料種生成濃度比較[ppmV]（紫外線照射 72 時間後）

| | 通常 | 10ml/min | 30ml/min | 50ml/min |
|---|---|---|---|---|
| 無担持粉末混入 | 869 | | 772 | 1080 |
| Pd担持粉末混入 | 3885 | 2591 | 5185 | 3672 |

この表によると，無担持粉末混入の場合は通常（869ppmV）と 50ml/min（1,080ppmV）では生成濃度に大きな差は見られず，Pd 担持粉末混入においても通常（3,885ppmV）と 50ml/min（3,672ppmV）であまり差がない．しかしながら，図 7-6，7-7 に示した平均生成速度変化割合においては，無担持粉末混入の場合は通常（-26%）と 50ml/min（+10%）で大きく違い，Pd 担持粉末混入においても通常（-54%）と 50ml/min（-17%）と大きな差異が認められている．つまり，改質濃度のみで反応非平衡化を評価した場合，通常と 50ml/min の間に効果は

ないという判断になるが，今回の平均生成速度変化割合から考えれば，効果があったと判断できる．そこでこの評価を用いて，今回のチュービングポンプ導入による反応非平衡化について検証してみる．CO と $CO_2$ が軸方向にリアクターの端から端（0.1m）まで濃度と温度勾配により一方拡散した時には，それぞれ移動に要する時間は $1.53\times10^3$s，9.84s であるから，その速度は $6.54\times10^{-3}$，1.02cm/s である（7-3-1 節参照）．それに対し，ポンプ流量を 50ml/min に設定した場合は，流量を断面積 2.87cm$^2$ で除した際の流速が $2.90\times10^{-1}$cm/s であり，CO，$CO_2$ の移動速度と比較した際に，この流速は CO（$6.54\times10^{-3}$cm/s）より速いが，$CO_2$（1.02cm/s）よりは遅くなっている．この移動速度の変化は，燃料種生成量が増加し，CO 濃度が増加した時には CO を光触媒表面から引き離すのに効果的と思われるが，$CO_2$ を光触媒表面に効果的に移動させているとは言えない．今回の実験において，未導入の通常タイプと比較した際に，10ml/min（流速：$5.81\times10^{-2}$cm/s），30ml/min（流速：$1.74\times10^{-1}$cm/s）で効果が得られない結果もあったのは，50ml/min の時よりも流速が遅いため，$CO_2$ の移動速度と比較してもより遅い状態にあったので，$CO_2$ が光触媒表面に接しにくい状態にあったと推測する．50ml/min では通常タイプを上回ったことから，強制循環による反応非平衡化に効果があったと考えるが，流量を 175ml/min 以上に上げると流速 1.02cm/s 以上となり，$CO_2$ の速度を超えるので，そのような条件で実験を行った際にどういった現象が見られるか確認する必要があると思われる．

## 7-4.　脱酸素剤による酸素除去

前述したように本系の化学反応を考慮すると副生成物として $O_2$ が発生する．この $O_2$ は，生成した燃料種と酸化反応して $CO_2$ が生成するため，逆反応因子となる．そこで，本研究では，鉄（Fe）系脱酸素剤と三菱ガス化学株式会社提供の脱酸素剤エージレスを導入し，発生した $O_2$ と反応させる $O_2$ 除去を試みた．ここではその成果について報告する．

### 7-4-1.　鉄の酸化機構

鉄の酸化物には，酸化鉄（Ⅱ）FeO（黒色），酸化鉄（Ⅲ）$Fe_2O_3$（赤褐色），ならびに四酸化三鉄 $Fe_3O_4$（黒色）等がある [7-7), 7-8)]．$Fe_2O_3$ は，Fe が湿った空気中で酸化されて生じる鉄の赤寂の主成分である．一方 $Fe_3O_4$ は，赤熱した Fe に高温の水蒸気を吹きつけたり，鋼を焼き入れした時に生成し，鉄の黒サビの主成分である．このように，鉄の化合物には酸化数+II と+III の 2 つの系列があるが，一般に+II の酸化数の化合物は空気中で酸化されて+III の酸化数の化合物に変化しやすい性質がある．また，FeO は天然には存在せず，$Fe_2O_3$ を約 300℃で水素還元するか，Fe を酸素の少ない状態で加熱しても生成する．

我々はこの鉄の酸化反応を錆びに悩まされたり，カイロや食品分野においてカビ，変色，虫害防止に利用している．Fe は，乾いた空気中ではほとんど錆びないが，湿った空気中では $CO_2$ や NaCl などの電解質の共同作用により，錆びが進行しやすくなる．本研究では，式（7-11）に示す鉄の酸化原理を利用し，鉄粉を封入した鉄系酸化剤をリアクター内に封入し，

投入水分と発生酸素によって鉄を酸化させることによる脱酸素をねらった.

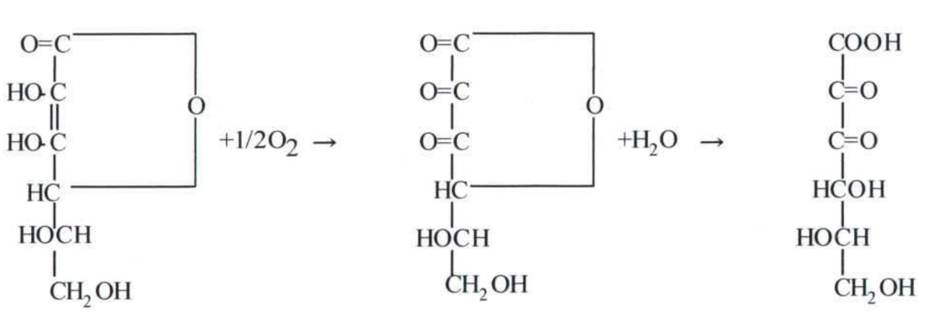
$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \tag{7-11}$$

（実際の鉄の赤サビは，$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ で表される．これは赤サビが多量の水分を含んでいるためである．また，きめが粗く表面に密着しておらず，内部を全く保護しない．さらに空気中の $H_2O$ や $O_2$ をどんどん吸着して内部までサビが進行するのを助ける自触媒作用を持つ）．

**7-4-2.** エージレス **GT** について

鉄系酸化剤に加えて，本研究では三菱ガス化学株式会社提供の脱酸素剤エージレス GT[7-8] を導入した（図 7-7）．エージレスは前節の鉄と同じように食品分野で長期間のおいしさや鮮度を保持するための脱酸素剤である．その他には，医薬・衣料品・化粧品等の劣化防止に用いられている．エージレス GT は，図 7-8 に示すようにアスコルビン酸系と活性炭を主成分とし，その他無機系補助剤を使用したものである． L-アスコルビン酸→デヒドロアスコルビン酸→2,3-ジケトログロン酸と反応が進行し，この 2,3-ジケトログロン酸の C=O 基に再度 $O_2$ が反応して $CO_2$ が発生するという特徴を有している．このエージレスはサイズによって $O_2$ 吸収量が異なり，用途に応じた選択ができる．本研究では，$O_2$ 発生量は燃料種の生成割合から考えて数%と思われるので，リアクターの装填しやすさも考慮した上で一番小さい GT-15（$O_2$ 吸収量：15ml）を選択した．

図 7-7　エージレス GT-15（$O_2$ 吸収量：15ml，サイズ：40 mm×30mm）




Ｌ－アスコルビン酸（L-ascorbic acid）　デヒドロアスコルビン酸（dehydro-L-ascorbic acid）　2, 3-ジケトグロン酸（2, 3-diketo-gulonic acid）

図 7-8　エージレス GT 反応メカニズム

### 7-4-3.　予備実験

エージレスは有機系の材料のため，エージレス GT から反応と関連する生成物が発生しないか確かめるために予備実験を行った．第 6 章に記載した実験前処理を行った後，装置内にエージレス GT を装填し，$CO_2$，水を封入後，紫外線を照射した．この条件で実験を行ったのは，紫外線照射によるエージレス GT の L-アスコルビン酸の直接的分解と熱による間接的分解，さらに水との反応の有無が懸念材料としてあるためである．この条件で燃料種系気体の生成がなければ，光触媒反応には影響しないと考えた．また，比較としてエージレスを装填しない場合も記載した．その結果を図 7-9 に示す．この図から，CO，$CH_4$ において，前者はエージレス無が多く，後者はエージレス有が多い結果となった．Total と表記する全燃料種検出濃度では，エージレス無：388ppmV，エージレス有：455ppmV となり，この 67ppmV の差はエージレスから発生したとは考えにくい．従って，エージレス装填によるエージレス自体からの有機物発生はないと考える．

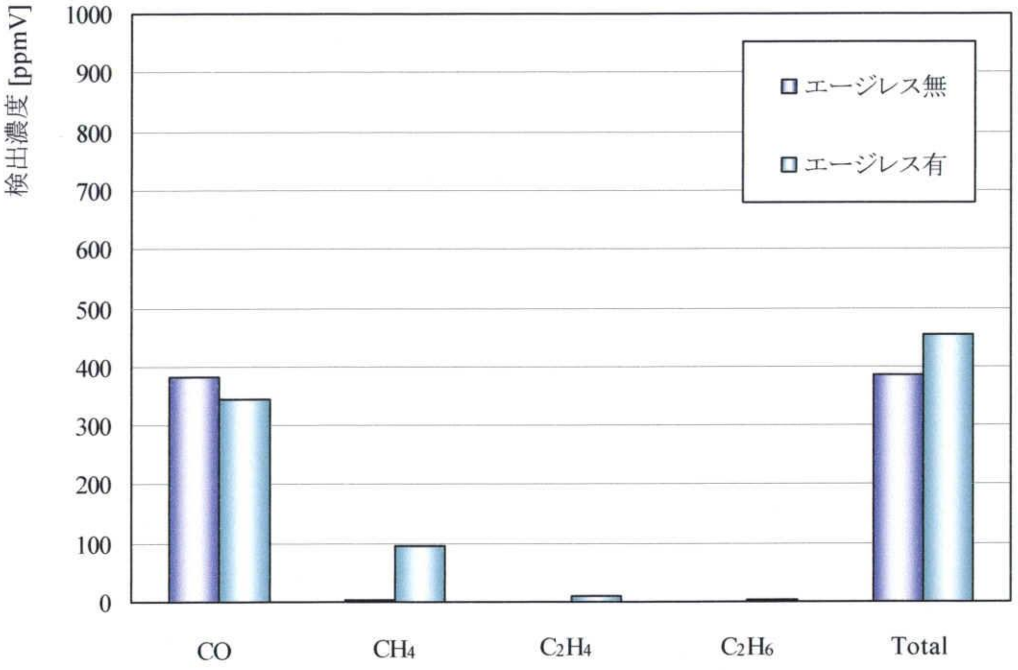



図 7-9　エージレスリファレンス比較（紫外線照射 72 時間後）

### 7-4-4.　実験結果

ここでは，脱酸素剤を導入していないタイプ，Fe 系脱酸素剤，ならびにエージレス GT-15 にて，$O_2$ 除去による反応非平衡化の検証を行った．光触媒薄膜作製条件は，Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 3，焼成温度（*FT*）: 623K，焼成時間（*FD*）: 180s である．図 7-10 に，今回の 3 条件における紫外線照射 0-72 時間の全燃料種生成速度分布を示す．この図から，エージレス GT-15 を装填した条件のみ生成速度が落ちていないこ

とが分かる．一方，$O_2$ 除去を行っていない通常タイプや Fe 系 $O_2$ 除去剤を装填した条件では，生成速度は 0-24 時間の速度をピークに減少傾向が見られる．今回の実験では，0-24 時間における生成速度を見ると 3 条件とも約 75ppmV/hour と同じ速度で反応進行したが，その後の 24-48 時間にて Fe 系脱酸素は通常条件よりも大きく低下した．逆に約 80ppmV/hour まで上昇した．48-72 時間では，通常条件では更に低下し，Fe 系も同様に低下したが，エージレスでは依然高い生成速度を維持している．

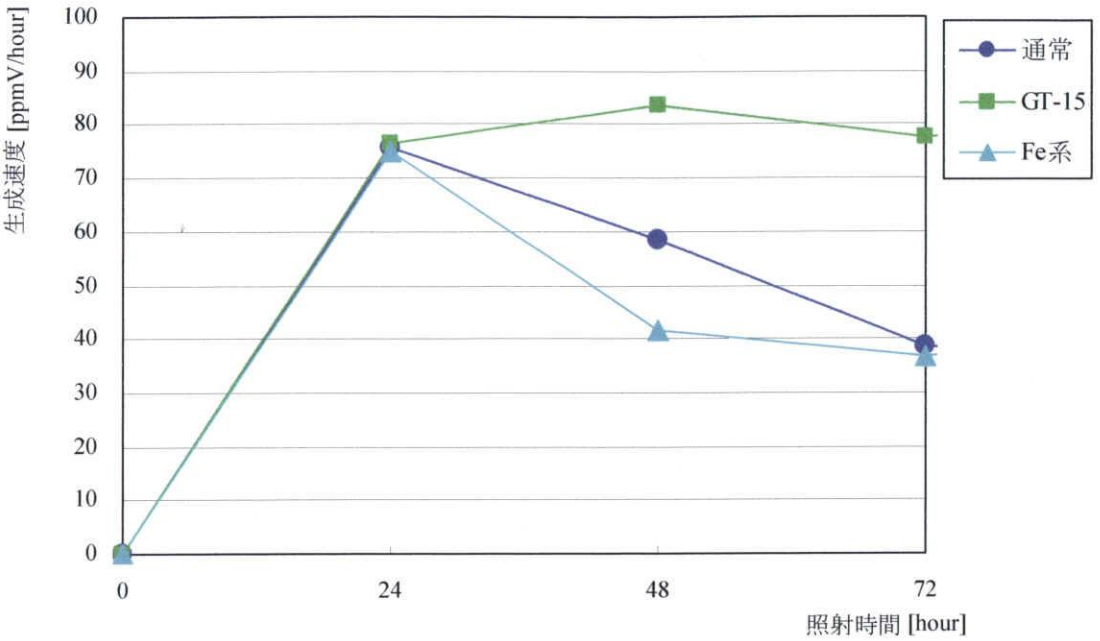



図 7-10　全燃料種生成速度分布（$O_2$ 除去効果検証）
（$R$=1wt%（Pd-d），$N$=3，$FD$=180s，$FD$=623K）

### 7-4-5.　まとめと考察

図 7-11 には 7-3-4 節で述べた平均生成速度変化割合による評価を行った．また，再現性確認のために，Fe 系，GT-15 では再度実験を実施し，その平均データを算出した．この図から分かるように，エージレス GT-15 を導入した条件では平均生成速度変化割合は-8%であった．通常では-28%，Fe 系脱酸素剤では-26%となり，Fe 系では通常と差異のない結果となった．また，エージレス GT では，1 回目の平均生成速度変化割合は+1%に対し，2 回目は-8%となった．一方，Fe 系脱酸素剤では，1 回目は-27%，2 回目は-25%と値に変化はなかった．

このエージレス GT-15 の繰り返し使用による低下の原因は，その保存方法であると考える．脱酸素は普通に放置した場合，空気中の $O_2$ と反応する．初期のものは $O_2$ 透過性の低い密閉袋に保存されている．しかしながら，2 回目以降は，袋をポンプで吸引後，密封性チャックにて封を行ったが，初期状態に比べ $O_2$ 吸収の可能性が高いと考える．今後は，空気と異なる気体中やデシケーター等で保存するのが望ましい．

一方，Fe 系脱酸素剤については，脱酸素剤を導入したいずれの条件とも差異なく，1 回

目，2回目の差も見られなかった．2回目に関しては前述と同様に空気と接触することによる酸化進行が考えられるが，1回目でも効果が見られない原因を考えねばならない．その原因はFeと$CO_2$の反応にあると考える．郡や江場は，Feと$CO_2$の反応による炭酸鉄（$FeCO_3$）と水素（$H_2$）の発生を報告している[7-9), 7-10)]．この反応は，式（7-12）に示すように，Fe, $CO_2$，$H_2O$が存在する条件下で起こる．

$$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2 \qquad (7\text{-}12)$$

前述の報告では，この反応は室温でも起こる．つまり，本研究のリアクターはこれらと同じ条件下にあり，投入$CO_2$がFe系脱酸素剤と反応する可能性が考えられる．これより，反応の進行とともに発生する$O_2$とは反応せず，初期の段階で$FeCO_3$に変化すると思われる．この推測は反応後の鉄粉を分析して$FeCO_3$の結晶を確認することで証明可能である．しかしながら，式（7-12）を考えた場合，$H_2$が生成しているはずである．仮に投入$H_2O$が$H_2$に変化した場合（元々の表面吸着水は除く）を考慮すると，100μlの$H_2O$が水蒸気になったと仮定して$5.66\times10^{-3}$molであり，他の気体は$CO_2$のみとして$2.53\times10^{-3}$molであることから，この2成分の全モル数は$8.19\times10^{-3}$molである．モル比は体積比に等しいから，$H_2O$と$CO_2$のみの場合，$H_2$濃度は69vol%にまで昇る．しかしながら，マイクロGC（GLサイエンス CP-4900）にて$H_2$の測定を行ったが確認できなかった．$H_2$が光触媒と反応して炭素系中間生成物と反応してHの結合を持つ炭化水素が増加することも考えられるが，そのような現象は見られなかった．またTANの報告[7-11)]によると，亜鉛（Zn）粒子を用いた場合でも改質性能向上が見られず，またその原因についても何かがZnを覆って$O_2$との反応を妨げたと推測されている．Znは$O_2$と反応して酸化亜鉛（ZnO）になり，それが$CO_2$と反応して炭酸亜鉛（$ZnCO_3$）になる反応も考えられる．このZn粒子に関しても，実験後のZn粒子を分析することで何か知見が得られると考える．これらFe系脱酸素剤やZnのような金属種を用いた場合，$O_2$だけでなく，その他気体（主に$CO_2$）との反応性や光触媒と接触する場合の金属との電子授受のような影響を考慮する必要があると思われる．今回用いたエージレスGTは非金属系の脱酸素剤であり，$O_2$と選択的に反応したことから，反応非平衡の効果が現れたと考える．

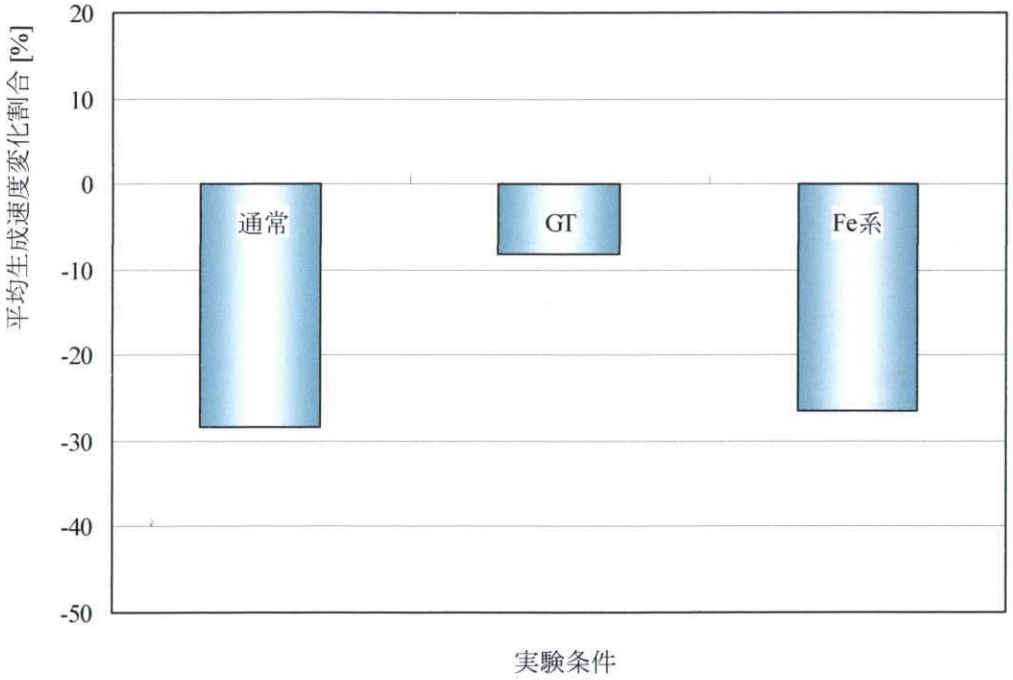



図 7-11　平均生成速度変化割合比較

（*R*=1wt%（Pd-d），*N*=3，*FD*=180s，*FD*=623K）

**7-5.** 反応非平衡のまとめ

本研究では，燃料種生成を停滞させる反応平衡，および燃料種濃度の減少をもたらす逆反応を抑制し，燃料種生成速度を維持，向上させる反応非平衡化について 2 つの方法を試みた．1 つは，チュービングポンプを用いた閉鎖循環型装置による強制循環である．もう一つは，逆反応因子である $O_2$ 除去のための脱酸素剤の装填である．これら 2 つの結果について，測定間隔毎の燃料種生成速度の変化割合を算出し，反応非平衡化の効果を検証した．その結果について，図 7-12 に平均生成速度変化割合をまとめた．10，30，50ml/min と示したのは，7-3-4，7-3-5 節のポンプ循環の結果をまとめたものである．図 7-12 から，脱酸素剤であるエージレス GT-15 を導入することが平均生成速度変化割合の向上に効果的であった．また，チュービングポンプは，流量 50ml/min にて運転することで効果が得られた．ポンプに関しては, 7-4-5 節で述べたように, 今回用いたポンプの最大流量が 60ml/min であるため，今回の条件までしか調査ができなかったが，今後はより大きな流量を制御できるポンプを用い，流速を上げることでより大きな効果が得られると考える．脱酸素剤による反応生成物の $O_2$ の除去に関しては，Fe 系の化合物では炭酸鉄の発生が考えられ，酸化効果は確認できなかった．$O_2$ を吸収し，$CO_2$ を発生するエージレス GT は，空気中の $O_2$ とも反応してしまうので保存方法の検討が必要である．しかしながら，生成速度は通常時間経過とともに低下するが（実験条件の通常項参照），エージレス GT により，その低下割合を抑えることができた．

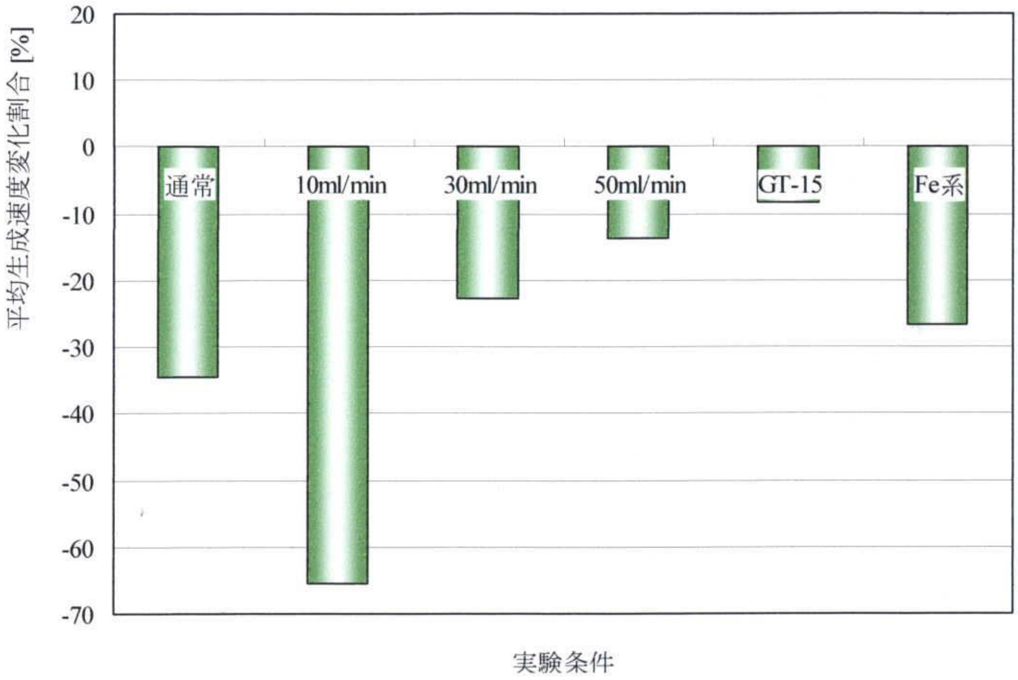



図 7-12　平均生成速度変化割合比較

# 第 8 章　気体分離膜を用いた改質物質の濃縮

**8-1.** はじめに

**8-2.** 吸着剤について

**8-3.** 分離膜について

**8-4.** 分離膜の選択

**8-5.** 気体分離膜実験概要

**8-6.** 改質物質濃縮実験

（**1** 段式，**CO**：**3vol**，$\mathbf{CO_2}$：**97vol%**）

**8-7.** 改質物質濃縮実験

（**1** 段式，**CO**：**6vol**，$\mathbf{CO_2}$：**94vol%**）

**8-8.** **2** 段式気体分離膜システム

（**2** 段式，**CO**：**3vol**，$\mathbf{CO_2}$：**97vol%**）

## 8-1. はじめに

本研究では，これまでに光触媒薄膜を用いた$CO_2$改質による燃料種の生成に取り組んできた．しかしながら，第6章に記載したようにその燃料種生成濃度はとても低く，目標とするCO燃焼下限濃度12.5vol%や$CH_4$燃焼下限濃度5.3vol%には届かない．加えて第6章で検証を行った光触媒反応は酸化還元反応を同時に起こすことから，反応の平衡そして逆反応が生じてしまう．仮に現状の最高生成速度である225ppmV/hourを反応非平衡化で維持できたとしても，CO目標濃度には600時間も要していまい，非常に時間のかかるシステムとなってしまう．そこで本研究では改質物質を濃縮することに着目した．改質物質を濃縮することで燃料種自体を増加させるのではなく，$CO_2$から燃料種を分離することで燃料種の濃度を上げることがこの研究の狙いである．本研究では，燃料種濃縮の手段として後述する吸着剤と分離膜に着目し，気体分離膜の導入を行った．

この章では，吸着剤と分離膜についてそれらの特徴を紹介し，続いてなぜ本研究では分離膜を導入するかという点について述べる．そして，導入した分離膜を用いて改質物質濃縮に関する検討を行ったので，それを報告する．

## 8-2. 吸着剤について

本研究では，改質物質の濃縮に当たって，吸着剤を用いるか，分離膜を用いるかの検討を行ってきた．そこで，まずは吸着剤の特徴を紹介する．

### 8-2-1. 吸着剤の種類

現在多く利用されている吸着剤[8-1]は，シリカゲル，ゼオライト，活性炭の3種類である．これらの特徴は

①シリカゲル

・$SiO_2$のコロイド粒子が3次元的に乱雑に結合してできた無定形多孔質のゲルで，化学的に安定．
・光に対して透過性を有する．
・水蒸気を始め種々の物質に対する吸着力が強く，幅広く利用されている．

②ゼオライト

・主にシリカ（$SiO_2$）とアルミナ（$Al_2O_3$）で構成される結晶性の無機多孔質材料であり，均一な分子レベルの細孔が規則正しく配向している．
・オングストローム[Å]単位の微小な空洞内に気体や水分を強力に吸着する．

③活性炭

・ヤシ殻などの炭素物質を原料として高温で気体や薬品と反応させて，微細な孔隙を人

工的に発達させたもの.
他にも化学吸着の原理を用いた金属錯体を前述の吸着剤に担持させた吸着剤がある.

### 8-2-2.　吸着剤の実用例

本研究の対象とする気体を扱った吸着剤の例をここでは挙げる. 図 8-1 は木炭による各種気体の吸着性能を示している. この図から, 木炭は $CO_2$ を吸着できるものの, 燃料種である CO, $CH_4$ も吸着してしまうことが分かる.

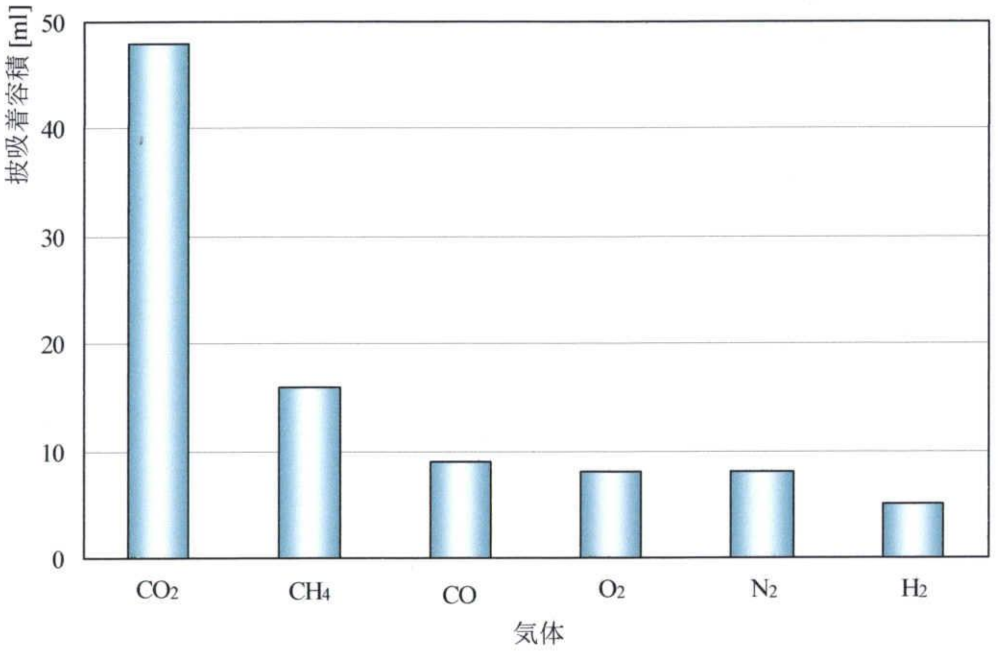



図 8-1　木炭による気体の吸着 [8-2]（吸着剤：1g, 温度：288K）

前述のゼオライトは，室温，1atm の条件下において 1kg で $CO_2$ を 66L 吸着できると報告[8-3] されている．図 8-2 にゼオライトと活性炭の圧力依存性を示す．各種吸着剤とも，高温時には脱着作用が働くので，吸着性能が低下する．

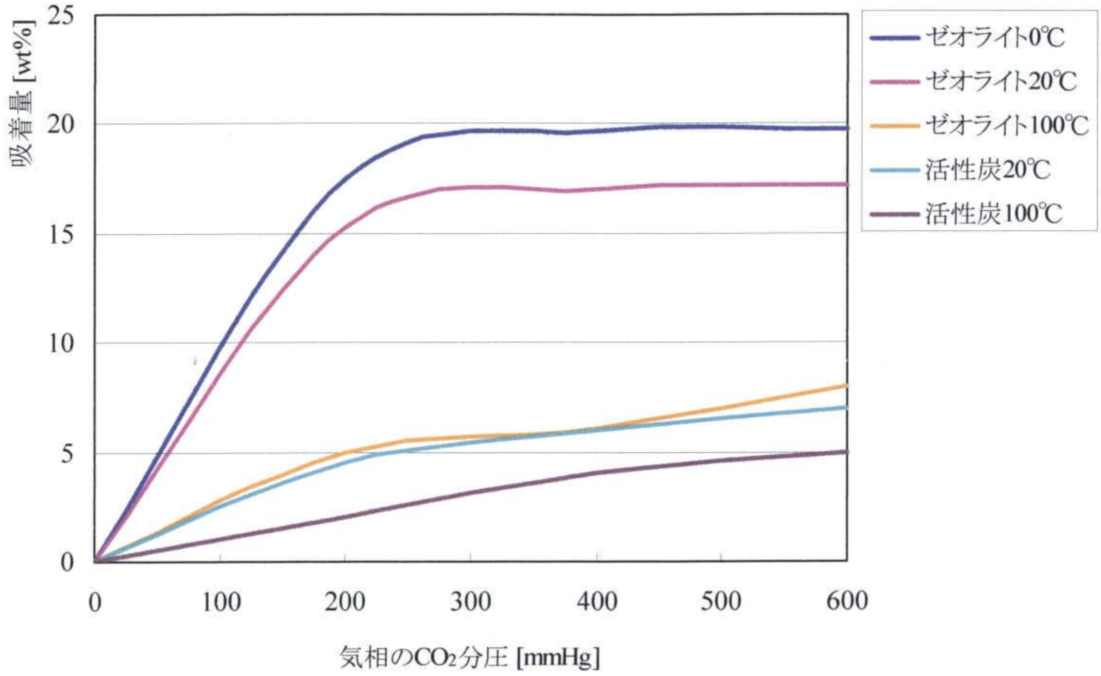



図 8-2　ゼオライトと活性炭の圧力-温度依存性

田島ら [8-4] によると，NaY 型ゼオライトの $Na^+$を $Cu^{2+}$でイオン交換した吸着剤を用いた CO 吸着の製品を報告している．報告では，転炉ガス（CO : 80.57%，$CO_2$ : 10.36%，その他ガス : $N_2$，$H_2$，$O_2$）を圧力スイング法（Pressure Swing Adsorption，PSA）にて（加圧）→（吸着）→（製品ガスパージ）→（減圧回収）のプロセスで CO 吸着させて，CO : 99.96%，$N_2$ : 0.04%のガスを得ている．その際の運転条件は，温度 70℃，圧力 49kPa（ゲージ圧），減圧回収圧力 6-13kPa（ゲージ圧）である．

また，HIRAI ら [8-5] によると，活性炭に Cu を担持させた吸着剤（10g）を用いて，101kPa，20℃で CO : $N_2$=9 : 1 の混合気体を吸着させた後，ポンプを用いてガス流して，1atm にて 20℃から 120℃に昇温するか，20℃で 53Pa（絶対圧）まで減圧することで，吸着 CO のほとんどを放出したと報告している．さらにこの吸着剤は脱着後，再び 20℃の CO : $N_2$=9 : 1 の混合気体と接触させると，1 回目と同様に CO 吸着し，繰り返すことができる．

その他，各種吸着剤の CO 吸着性能に関する報告を表 8-1[8-6] にまとめた．

表8-1　CO吸着剤に関する報告

| 吸着剤 | 吸着条件 | | 脱着条件 | | CO吸着性能 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 圧力（ゲージ圧）[kPa] | 温度[℃] | 圧力（ゲージ圧）[kPa] | 温度[℃] | |
| 銅ゼオライト系 | 13 | 25 | -101 | 300-400 | 1.65mmol/g |
| 銅ゼオライト系 | 27 | 50 | -101 | 300-400 | 16ml/g（STP） |
| 銅イオン交換樹脂系 | 0 | 20 | 0 | 80 | 21.0ml/g |
| 塩化銅アルミニウムポリスチレン樹脂系 | 0 | 20 | -100 | 25 | 1.07mol/mol* |
| 塩化銅アルミニウム活性炭 | 0 | 20 | -100 | 20 | 24.1ml/g |

（*：吸着剤1molに対して60minの吸着量）

## 8-3.　分離膜について

前節では，吸着剤について紹介を行った．今節では，本研究で導入した分離膜の種類や導入の根拠となった特徴を紹介する．

### 8-3-1.　分離膜の特徴

分離膜を用いる分離方法，すなわち膜分離法は，分離対象物質の大きさの順に，精密濾過法，限外濾過法，透析法，電気透析法，逆浸透法，気体分離法と分類される[8-7]．それぞれの方法に使用する膜を，例えば精密濾過法であれば精密濾過膜と呼んでいる．

精密濾過，限外濾過，逆浸透，ならびにナノ濾過は使用する膜の細孔径により便宜的に分類されているだけであり，「処理水に圧力をかけて多孔質膜を透過させ，水中の成分や粒子を除去する」という操作では共通である．それらの定義は，国際純正・応用化学連合（IUPAC）によると下記のように分類されている．

・精密濾過（略称MF）：0.1μmより大きい粒子や高分子が阻止されるプロセス
・限外濾過（UF）：0.1μm-2nmの範囲の粒子や高分子が阻止されるプロセス
・ナノ濾過（NF）：2nmより小さい程度の粒子や高分子が阻止されるプロセス
・逆浸透（RO）：加圧により浸透圧差と逆方向に溶媒が移動するプロセス

図8-3に，μmからnm以下までの物質のサイズと各種分離膜の孔径の比較を示す．現在では，全ての分離対象の大きさ（粒子径）に合わせて分離するのに適切な孔径の膜を入手することができる．例えばウィルスを水から除去する場合には，限外濾過膜を使用する．なお，1nm以下の孔は電子顕微鏡でも観察できないので，これ以下の孔径の膜は実際には孔のない膜，すなわち非多孔質膜と称される．

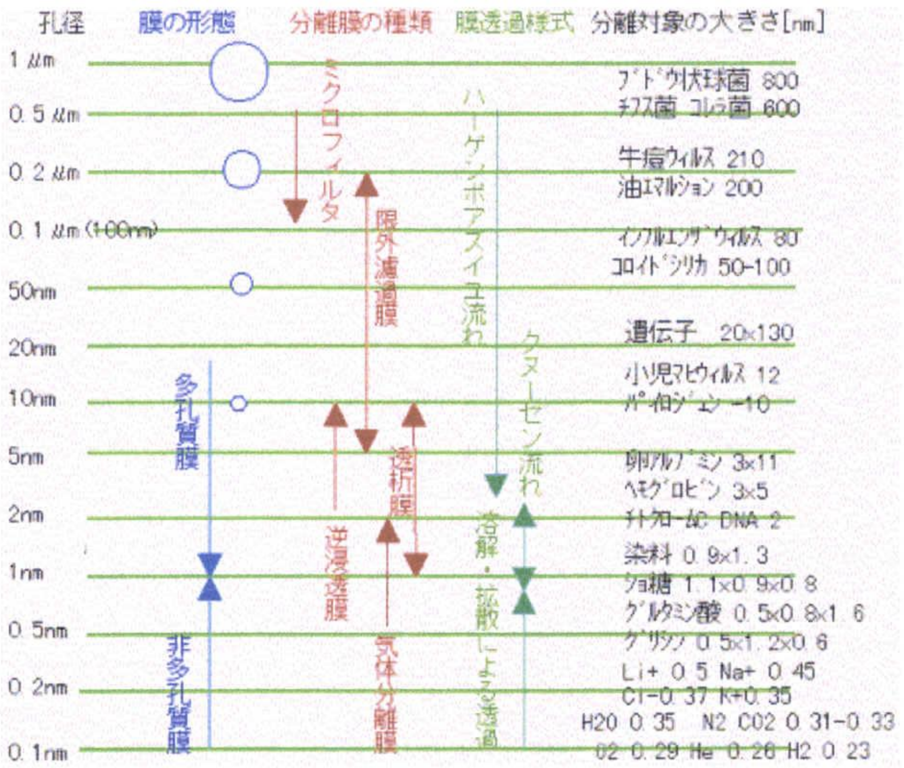



図 8-3　分離膜の分類 [8-7]

膜分離法は主に圧力によって物質を分離するので，熱エネルギーを必要とする蒸留法などに比較して省エネルギーであるという利点を有する．

### 8-3-2.　気体分離

前述のように膜分離には様々な種類がある．本研究では，気体を用いた研究であるので，当然気体分離を行う．ここでは，気体分離について述べる．

ゴム風船が数日でしぼむように，孔のない高分子膜でも気体がわずかに通ることができる．この通りやすさは気体成分と高分子の組み合わせにより大きく異なる．この性質を利用して特定成分を混合気体や蒸気から分離するのが気体・蒸気透過分離法と呼ばれるものである．高分子膜を透過させるためには供給気体を加圧する，または透過側を減圧する必要がある．

高分子を気体が透過する速度は小さいので，気体・蒸気透過分離法が実用化されたのは非対称膜の製法が開発された最近になってからである．気体分離の応用は，工場での水素気体の回収用として最初に実用化された．最近では，空気中の酸素濃縮，空気からの窒素気体発生，除湿，有機溶剤蒸気回収等各方面で実用例がある．また，気体分離と反応を同時に行うものをメンブレンリアクターと呼んでいる．次世代の自動車に使われる燃料電池もメンブレンリアクターの一種であり，気体分離法が応用されている例といえる．

表 8-2　気体分離の用途例[8-7]

| 分離対象混合気体 | 優先透過する気体 | 膜 | 適用分野 |
|---|---|---|---|
| 窒素・水素混合気体 | 水素 | ポリスルホン/シリコーンゴム複合膜 | アンモニア合成プロセスにおける水素回収 |
| | | ポリイミド | |
| 水素・炭化水素 | 水素 | パラジウム | メンブレンリアクター |
| 水素・炭化水素 | 水素 | ポリスルホン、ポリイミド | 石油精製における水素回収 |
| ヘリウム・炭化水素 | ヘリウム | シリコーンゴム，ポリイミド | 天然ガスからのヘリウム回収 |
| 空気 | 酸素 | ポリカーボネート．ポリスルホン．ポリイミド | 窒素富化 |
| 空気 | 水蒸気 | ポリイミド | 除湿 |
| 空気 | 有機蒸気 | ポリイミド，シリコーンゴム | 有機蒸気の回収 |

本研究で対象とする気体に関するものとしては，辻永[8-8]によると天然ガスからの $CO_2$ 分離用の大規模テストにおいて，天然ガス中の 6%$CO_2$ を 1%に低減した試験結果を報告している．また，財団法人地球環境産業技術研究機構（RITE）では，$CO_2$ の分離回収エネルギーを既存の吸収法と比較して 20%以上低減することを目的とした，膜・吸収ハイブリッド法の開発[8-9]を行っている．研究開発成果として，このハイブリッド法では，$CO_2/N_2$ 選択率において，高分子膜の選択率を大きく凌ぐ 1,000-5,000 の値を得ている．また，得られたデータを基にした実プラント想定条件では，$CO_2$ 分離・液化エネルギーを計算した結果によると，化学吸収法と比較して約 50%低減し得る可能性があると報告している．しかしながら，研究段階のものが多く，実用レベルに至っていないのが現状である．

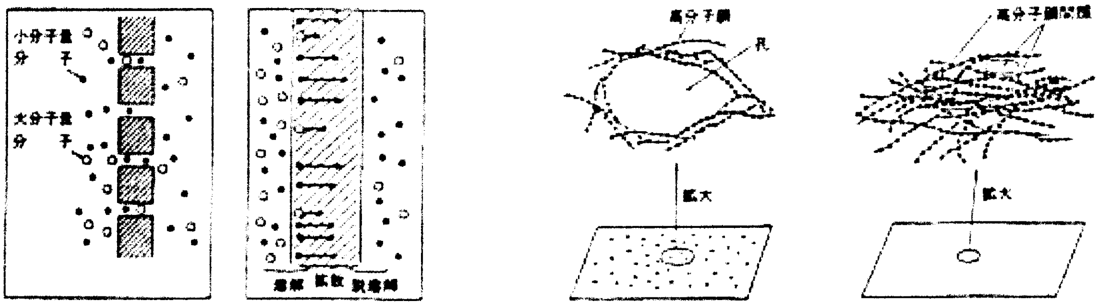
### 8-3-3.　膜の分類

膜による気体分離法は，膜の片側に原料気体（気体分子の混合体）を接触させ，反対側をそれよりも低圧にすることにより，特定の気体（気体分子）が膜を透過する現象を利用して分離するものである．この気体分離膜としては，図 8-4 に示すように多孔質膜と非多孔質の 2 種類に大別され，非多孔質膜はさらに均質膜と不均質膜に分類される．

- 気体分離膜
  - 多孔質膜
  - 非多孔質膜
    - 均質膜（対称膜）
    - 不均質膜（非対称膜）

図 8-4　気体分離膜の分類 8-10)

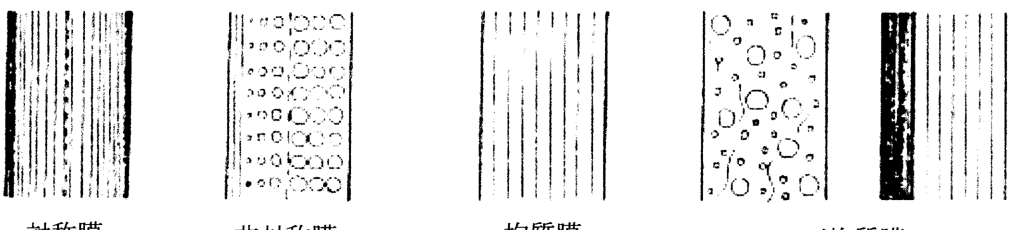
気体はその分子径が数Åと小さいので，数十Åの細孔のある多孔質膜は勿論のこと，細孔の無い非多孔質膜でも，高分子鎖の熱運動によって生じる数Åの間隙を縫って透過することができる．



多孔質膜　非多孔質膜　多孔質膜　非多孔質膜

図 8-5　多孔質膜，非多孔質膜による気体分離機構と概念図 8-10)

ここで，均質膜（対称膜）とは文字どおり表面から裏面まで均質な膜であり，不均質膜（非対称膜）は表面から裏面までの厚み方向に化学的，物理的に不均質な膜である．



対称膜　非対称膜　均質膜　不均質膜

図 8-7　対称膜と非対称膜，均質膜と不均質膜の断面 8-10)

### 8-3-4. 気体透過のメカニズム

気体透過には，前節に記載したように（1）多孔質膜，非多孔質膜，（2）均質膜，（3）不

均質膜のメカニズムがそれぞれ存在する．本研究では，後に述べるが（2）の均質膜を用いている．ここでは均質膜の透過メカニズム[8-11)]について紹介する．

均質膜のメカニズムは，膜界面での気体分子の膜への溶解，溶解気体分子の膜中での拡散，膜からの気体分子の脱溶解から成る．膜を通しての気体透過量は式（8-1）で示される．

$$F = \frac{Q \cdot \Delta p}{\delta} \cdot A \cdot t \qquad (8\text{-}1)$$

$F$：気体の透過量[$cm^3$（STP）]

$Q$：気体透過係数[（$cm^3$（STP）・cm）/（$cm^2$・sec・cmHg）]

$\Delta p$：膜両側の分圧差[cmHg]

$\delta$：膜厚[cm]

$A$：膜の透過面積[$cm^2$]

$t$：透過時間[sec]

上記の透過係数（$Q$）について，孔の開いていない均質膜における気体の透過係数は（透過流束）＝（透過係数）×（透過推進力=圧力差）÷（膜厚み）で定義される．よって透過係数の代表的単位は[（kmol・m）/（s・$m^2$・kPa）]である（IUPAC 推奨）．（分子・分母に m があるが，各々膜厚みと膜面積の意味があるので，約して[kmol/（s-m-kPa）]とはしない．）

既往の文献における透過係数の単位はまちまちであり，慣用的に[（$cm^3$（STP）・cm）/（s・$cm^2$・cmHg）]を使用したものが最も多いと報告[8-7)]されているので，ここではそれを用いた．（[$cm^3$（STP）]は 1 気圧，0℃での気体体積の意味している．）この単位は，膜分野の先駆者 Barrer にちなんで，$1\times10^{-10}$（$cm^3$（STP）・cm）/（s・$cm^2$・cmHg）=1Barrer（バーラー）とすることも提唱されている．

透過過程の律速は膜中での気体の拡散（Fick の法則に従う）にあり，膜の両界面における気体濃度は平衡状態（Henry の法則に従う）にあるので，透過係数は拡散係数と溶解度係数の積として表される．

$$Q = D \cdot S \qquad (8\text{-}2)$$

$D$：拡散係数[$cm^2$/sec]

$S$：溶解度係数[$cm^3$（STP）/（$cm^3$・cmHg）]

透過係数 $Q$ は膜の透過性能を示す指標に用いられ，また，膜に対する各種気体の透過係数はそれぞれ異なる．このことは膜の選択透過性と呼ばれている．いま気体成分 i と成分 j の選択透過性を示す指標として $Q_i/Q_j=\alpha$を用い，この$\alpha$を分離係数と呼ぶ．

ここで膜における気体分子の透過現象は，膜の性質，透過気体の性質，更に膜と透過気体との相互作用に大きく影響を受け，透過係数とは式（8-3）に示す関係がある.

$$Q \approx F(\text{膜}) \cdot G(\text{気体}) \cdot \Phi(\text{膜}-\text{気体}) \quad (8\text{-}3)$$

$F$ : 膜の化学的，物理的性質によるもの
（例えば，膜構成分子構造，ミクロ結晶構造，コロイダルレベル等）
$G$ : 気体の性質によるもの
（気体臨界温度，極性，立体構造等）
$\Phi$ : 膜と透過気体の相互作用に起因するもの

一般に均質膜の気体透過係数は $10^{-8}$-$10^{-14}$ （$cm^3$（STP）・cm）/（$cm^2$・sec・cmHg）の範囲にあり，後述する本研究で用いたものは Si ゴムで $10^{-8}$ のオーダーである.

**8-4.　分離膜の選択**

前節まで吸着剤と気体分離膜の実用例等を挙げてきた．これら調査を基に，本研究では気体分離膜を改質ガス（CO，$CH_4$）濃縮に用いることを選択した．その理由を以下に述べる.

①再生操作が不要

吸着剤を用いた場合は，吸着後に脱着という再生操作が必要である．一方，分離膜は対象気体が透過することで分離されるので，再生操作が不要である．本研究のような無機ガスを主成分とする系においては，ほぼメンテナンスフリーで運転することが可能である，

②省エネルギー運転が可能

吸着・脱着操作に伴い，そのためのエネルギーを必要とする．また，脱着時の運転条件に高温（最大 400℃），真空が必要である．一方，分離膜は常温での圧力操作のみで，プロセスは 1 回で済む.

③取り扱いが容易

吸着剤が条件によっても高温・高真空条件を要するのに対し，分離膜は圧力差があれば良い．この取り扱いの容易さの点からも分離膜が良いと考えた.

他にも，分離膜は装置体積の大半を膜モジュールが占めており，吸着剤の装置に比べ，はるかにコンパクトで済む点等が利点として挙げられる．以上の点から，本研究では気体分離膜を改質物質濃縮のために導入することにした．なおここで膜モジュール [8-12] につい

て，モジュールとは膜を固定し実用できるようにした構成単位のことである．（気体分離を機能させるには，平膜にせよ，中空糸にせよ，分離膜そのままでは，膜の表側と裏側の間に圧力差をつけることができない．実際に膜の表側と裏側の間に圧力差をつける方法としては，圧縮機あるいは真空ポンプ等が使用され，これらの機器と膜とは配管で接続されるが，分離膜のままでは機械的な接続ができないので，膜を容器に収納する必要がある．実用上は大きな膜面積をコンパクトに装填した容器，すなわちモジュールとすることが必要であり，種々の形状のものが考案されている．）

### 8-5. 気体分離膜実験概要

今節から，本研究で行ってきた気体分離膜を用いた改質物質実験について，システム概要，予測のための計算式の導入，気体分離膜のスペック，3 種類の濃縮実験とその考察を述べる．

### 8-5-1. 気体分離膜（M40-3000）

本研究では永柳工業株式会社提供の気体分離膜 M40-3000 を実験に用いた．そのスペック[8-13] を表 8-3，8-4 に紹介する．また，写真を図 8-8 に示す．

表 8-3　分離膜の型式と仕様

| 型式 | M40-3000 | |
|---|---|---|
| 仕様 | | |
| | 材質 | |
| | 中空糸 | シリコーンゴム |
| | ハウジング | ポリカーボネイト |
| | ポッテング剤 | シリコーンRTV |
| | Oリング | シリコーンゴム（P-32） |
| 中空糸サイズ | | |
| | 外径 | 250μm |
| | 内径 | 170μm |
| | 膜厚 | 40μm |
| | 膜面積 | 0.28m$^2$ |
| | 有効長さ | 140mm |
| | 中空糸数 | 3000本 |

表 8-4 シリコーン中空糸膜の各種気体透過係数（×10$^{-8}$（cm$^3$・cm）/（sec・cm$^2$・cmHg)）

| | |
|---|---|
| $N_2$ | 2.5 |
| CO | 3 |
| He | 3.1 |
| $O_2$ | 5 |
| NO | 5.3 |
| Ar | 5.3 |
| $H_2$ | 5.8 |
| $CH_4$ | 8.3 |
| Kr | 10 |
| $CO_2$ | 15.3 |
| $NH_3$ | 20.9 |
| Xe | 22.8 |
| $H_2S$ | 88.4 |
| $C_6H_5CH_3$ | 132 |
| $NO_2$ | 133 |
| H2O | 318 |
| $CS_2$ | 793 |

図 8-8　分離膜モジュール（永柳工業　M40-3000）

### 8-5-2.　予測のための計算式の導入

本研究では，気体分離膜を用いた実験を行う前に，伊東らに [8-7), 8-14), 8-15)] よって紹介されている計算式を用いてシステム操作条件の概算を行い，実験結果と比較した．

一般に装置内流れの混合状態は完全混合とプラグフローの 2 つでモデル化されるが，図 8-9 のように気体分離膜モジュールで各々を供給側と透過側に適用することで，①供給側完全混合－透過側完全混合，②供給側プラグフロー－透過側完全混合，③供給側プラグフロー－透過側プラグフロー，の各モデルとなる．また膜分離における特殊なモデルとして④

供給側プラグフロー－透過側クロスフローが存在する.

また図中および各種モデルの計算で用いる記号は，以下の通りである.

$Q_1$：第 1 成分透過係数[（$cm^3$・cm）/（sec・$cm^2$・cmHg）]

$Q_2$：第 2 成分透過係数[（$cm^3$・cm）/（sec・$cm^2$・cmHg）]

$A$：膜面積[$m^2$]

$\delta$：膜厚[mm]

$P_h$：供給側圧力[kPa]

$P_l$：透過側圧力[kPa]

$F_f$：供給側入口気体流量[ml/min]

$F_o$：供給側出口気体流量[ml/min]

$F_p$：透過側気体流量[ml/min]

$x_f$：供給側入口気体濃度（第 1 成分）[ppmV]

$x_o$：供給側出口気体濃度（第 1 成分）[ppmV]

$y_p$：透過側出口気体濃度（第 1 成分）[ppmV]

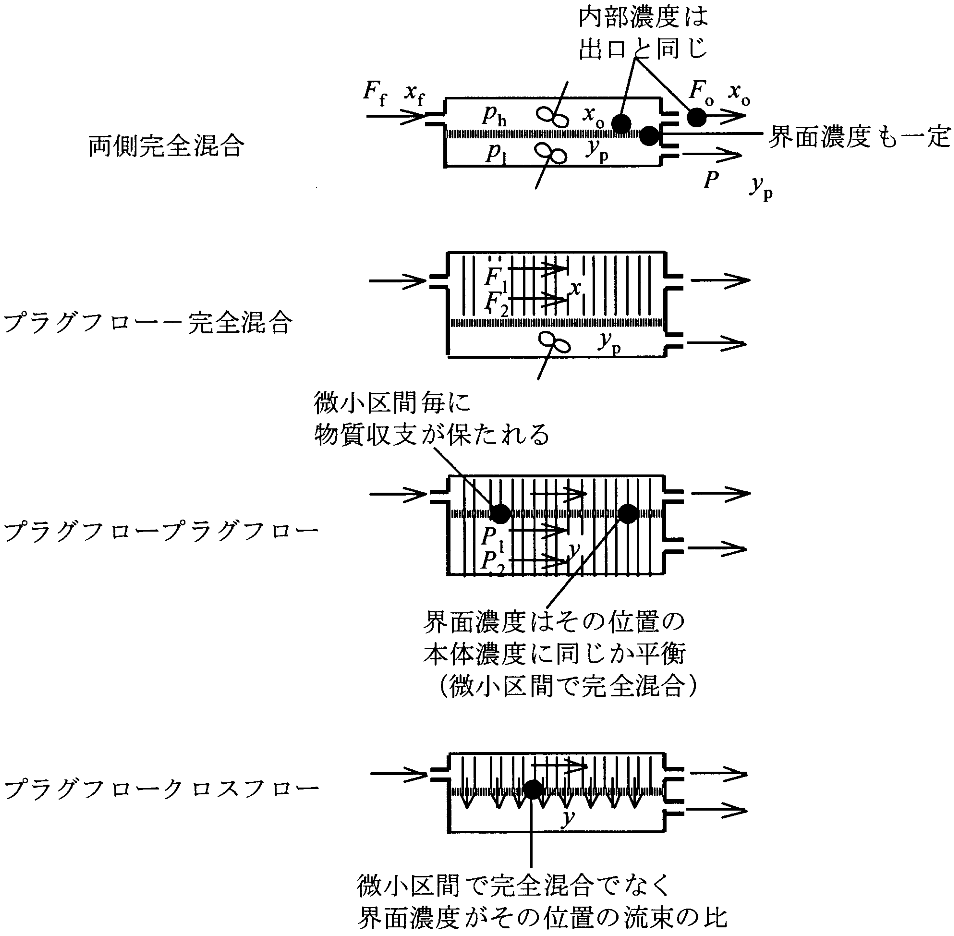



図 8-9　気体分離膜モジュールの流れモデル

### 8-5-3. 両側完全混合モデル

図 8-9 に示した 4 つのモデルの中で，まず解析的に解け，基礎的検討に適していることからこの両側完全混合モデルを用いた．完全混合モデルの仮定から膜モジュール内でのガス組成は供給側 $x_o$，透過側 $y_p$ で一定であり，透過の推進力も一定であるから，

第 1 成分の分圧差：

$$(p_h - y_p) \tag{8-4}$$

第 2 成分の分圧差：

$$(p_h(1-x_o) - (p_l(1-y_p))) \tag{8-5}$$

膜モジュール全体の物質収支および第 1 成分収支式は次式になる．

$$F_p = F_f - F_o \tag{8-6}$$

$$F_p y_p = F_f x_f - F_o x_o \tag{8-7}$$

各成分のガス透過係数から第 1 成分および第 2 成分の透過速度は，式 (8-8)，(8-9) のようになる．

$$F_p y_p = (Q_1 A_0 / \delta)(p_h x_o - p_l y_p) \tag{8-8}$$

$$F_p(1-y_p) = (Q_2 A_0 / \delta)[p_h(1-x_o) - p_l(1-y_p)] \tag{8-9}$$

以上は $F_o$, $F_p$, $x_o$, $y_p$ の 4 つの未知数に関する連立方程式である．なお，式 (8-8)，(8-9) の比より

$$\frac{y_p}{1-y_p} = \frac{Q_1(p_h x_o - p_l y_p)}{Q_2(p_h(1-x_o) - p_l(1-y_p))} \tag{8-10}$$

とおけ，ここで 2 つのパラメータ，理想分離係数：$\alpha \equiv \dfrac{Q_1}{Q_2}$，圧力比：$\gamma \equiv \dfrac{p_l}{p_h}$ を用いると

$$\frac{y_p}{1-y_p} = \frac{\alpha(x_o - \gamma y_p)}{(1 - x_o - \gamma(1-y_p))} \tag{8-11}$$

とおける．また，カット：$\theta \equiv \dfrac{F_p}{F_f}$ を用いると

$$x_o = \frac{x_f - \theta y_p}{1-\theta} \tag{8-12}$$

（$F_f = F_o + F_p, F_f x_f = F_o x_o + F_p y_p$ より）

よって $x_o$ を消去した式から式 (8-13) が得られる．

$$\frac{y_p}{1-y_p} = \frac{\alpha(x_f - \phi y_p)}{(1 - x_f - \phi(1-y_p))} \tag{8-13}$$

$$\phi = \gamma + \theta - \gamma\theta$$

この式 (8-13) は $y_p$ の 2 方程式であるので，$y_p$ について解くと式 (8-14) になる．

$$y_p = \frac{(\alpha-1)(\phi+x_f)+1-\sqrt{\{(\alpha-1)(\phi+x_f)+1\}^2-4\phi(\alpha-1)\}\alpha x_f}}{2\phi(\alpha-1)} \tag{8-14}$$

### 8-5-4.　供給側プラグフロー－透過側完全混合モデル

本研究では，前節のモデルに加えて供給側プラグフロー－透過側完全混合モデルも用いた．膜モジュール内供給側の各成分流量 $F_1$，$F_2$ について，微少膜面積区間 $dA$ での変化とガスの膜透過速度との関係が次式のようになる。

$$\frac{dF_1}{dA} = -\left(\frac{Q_1}{\delta}\right)(p_h x - p_l y_p) \tag{8-15}$$

$$\frac{dF_2}{dA} = -\left(\frac{Q_2}{\delta}\right)(p_h(1-x) - p_l(1-y_p)) \tag{8-16}$$

$$x = \frac{F_1}{F_1+F_2} \tag{8-17}$$

透過側は完全混合を仮定するので透過ガス濃度 $y_p$ は定数である。しかしながら，計算初期にはこれは不明なので，$y_p$ を仮定して積分計算を行い，計算結果と一致するよう試行する．

## 8-6.　改質物質濃縮実験（1 段式，CO : 3vol，$CO_2$ : 97vol%）

ここから，本研究で行った改質物質の濃縮実験について，システム概要，実験条件，実験結果，ならびに考察を記述する．

### 8-6-1.　システム概要

図 8-9 に，本研究で行った 1 段式気体分離膜システムを示す．

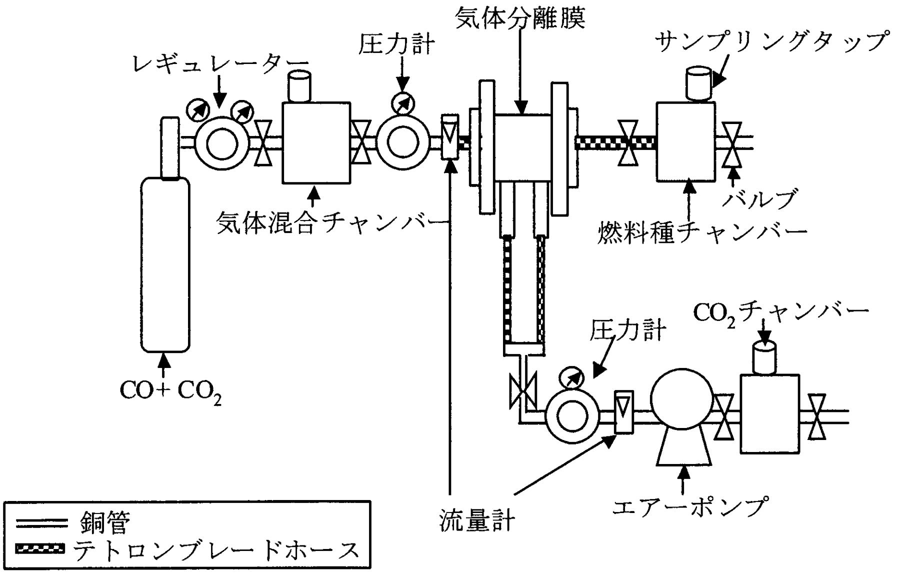



図 8-9　1 段式気体分離膜システム図

図 8-9 の CO+$CO_2$ 混合ガスのボンベには，第 6 章で述べた本研究の過去最高条件にて全燃料種生成濃度が約 30,000ppmV に到達したことから，CO：30,000ppmV（3vol%），$CO_2$：970,000ppmV（97vol%）の混合気体ボンベを用意した．ボンベからの混合ガス供給はレギュレーターで調整する．燃料種混合チャンバーでは気体の流出制御と濃度確認を行う．分離膜の制御は，供給圧力，透過側圧力（吸引圧力），供給流量，ならびに透過側流量の調整で行うので，本研究では供給，透過側に図に示す配置で圧力計，流量計を設置した．図 8-10 で示すように，分離膜モジュール内を通過した CO 濃縮気体は燃料種チャンバーに集められ，モジュール内を透過した $CO_2$ は $CO_2$ 捕集チャンバーにて回収を行うシステムとなっている．伊東によると [8-16]，中空糸膜の特徴として，有機蒸気の場合には Shell 方向（中空糸内側から外側の透過）の透過係数が Tube 方向（中空糸外側から内側の透過）のそれより大きいが空気等の無機気体では方向依存性はないと報告されている．この理由は，膜透過の物質移動抵抗が膜内蒸気濃度の小さい真空側にあるため，透過の方向によりみかけ上膜面積が異なるためであると説明している．本研究では気体流入方向に Shell 方向を用いた．本研究では，燃料種，$CO_2$ 捕集の両方のチャンバー内でガスサンプリングを行い，第 5 章に記載した切り換え型ガスクロマトグラフのメタナイザー側にて CO 濃度の測定を行った．

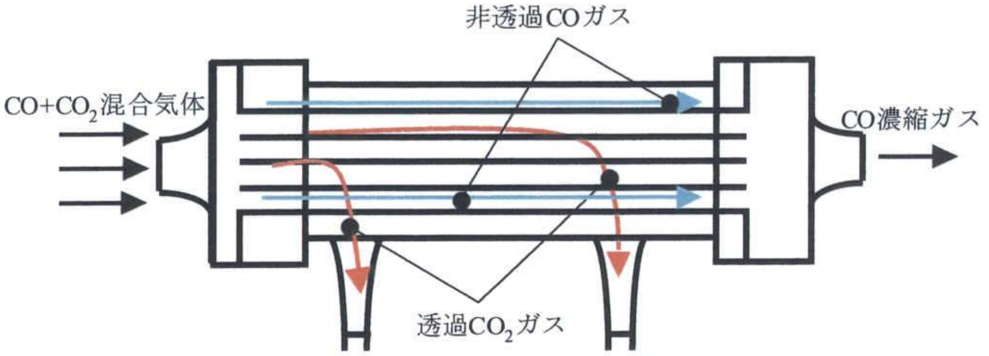



図 8-10　CO-$CO_2$ 分離メカニズム（Shell 方向）

### 8-6-2.　実験条件

表 8-5 に，今回行った 1 段式気体分離膜システム（初期濃度　CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）の実験条件を示す．

表 8-5　気体分離膜実験条件（1 段式；　CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）

| 実験条件 | 圧力は絶対圧表記 | 単位 |
|---|---|---|
| 膜面積：$A$ | 0.28 | $m^2$ |
| 膜厚：$\delta$ | 0.04 | mm |
| 透過係数1：$Q_1$ | $15.3\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 透過係数2：$Q_2$ | $3.0\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 理想分離係数$\alpha=Q_1/Q_2$ | 5.1 | - |
| 供給側圧力：$P_h$ | 151.33 | kPa |
| 透過側圧力：$P_l$ | 90.83, 86.33, 82.33, 77.83, 72.83 | kPa |
| 圧力比$\gamma=P_l/P_h$ | 0.60, 0.57, 0.54, 0.51, 0.48 | - |
| 供給気体流量：$F_f$ | 250 | ml/min |
| 透過側気体流量：$F_p$ | 125,150,175,200,225 | ml/min |
| 流量比$\theta=F_p/F_f$ | 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90 | - |
| $CO_2$濃度（第1成分） | 97 | vol% |
| CO濃度（第2成分） | 3 | vol% |

表 8-5 に示すように，分離膜の実験は，ボンベから供給ガスを流しながら，流量計にて目的の透過側流量を変化させる．透過側の圧力ついては，バルブで制御するのではなく，バルブを全開状態でポンプを運転して，透過側流量の変更時にその際の流量計の前に設置してある圧力計の値を読み取った

### 8-6-3.　実験結果および考察

図 8-11，8-12 に今回行った濃縮実験結果を示す，図 8-11 は供給側出口濃度，図 8-12 は透過側濃度を示している．計算①は 8-5-3 節の両側完全混合モデル，計算②は 8-5-4 節の供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルで計算した結果を示している．図 8-11 の供給側出口濃度，すなわち CO 濃縮側において，2 つの計算モデルの結果と実験結果は近い値を得た．また，初期濃度 30,000ppmV の CO は，流量比 0.90，圧力比 0.48 の条件において約 68,000ppmV となり，約 2.3 倍濃縮することができた．一方透過側においては，実験結果は供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルで計算した結果と近い傾向を示した．透過側は透過係数の違いから混合気体から $CO_2$ が主として透過してくる側であるので，CO 濃度が初期濃度から 50%程度減少していることが見られることからも分離膜の効果を確認することができる．最高濃度到達条件では，約 18,000ppmV の CO が排出されており，その流量も供給流量の 90%であることから，この透過側気体の有効利用を検討することが必要である．しかしながら，この結果では，本研究の目標である CO 燃焼下限濃度 12.5vol%の半分程度までしか到達していない．そこで本研究では，分離膜を 2 基設置した，2 段式分離膜システムの検証を行う．これは，1 段目の分離膜で濃縮した気体を 2 段目の分離膜に流入させて再度分離を行うシステムである．

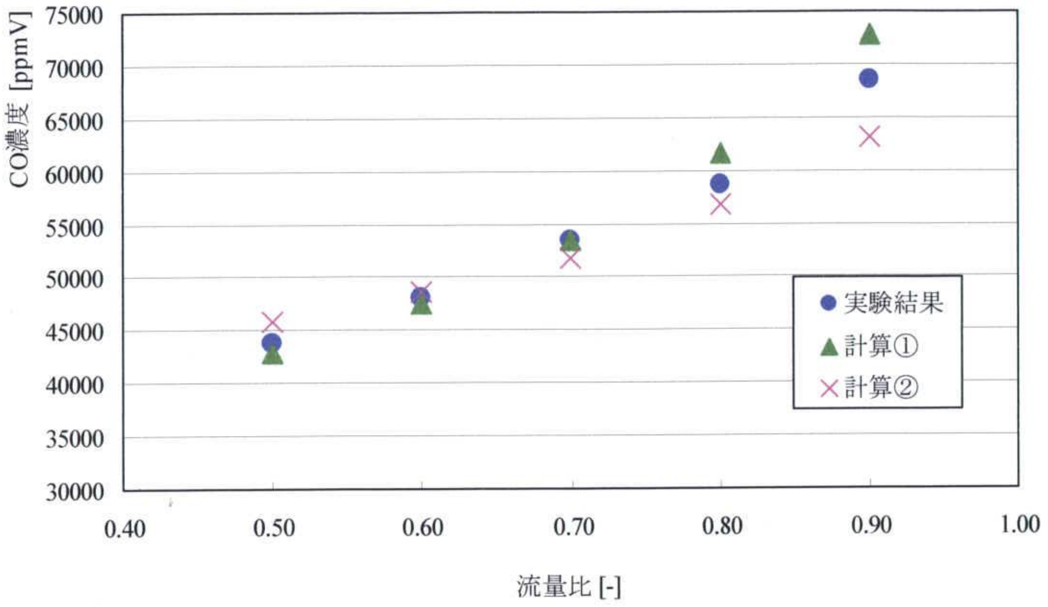



図 8-11　供給出口側 CO 濃度（初期 CO 濃度：30,000ppmV）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

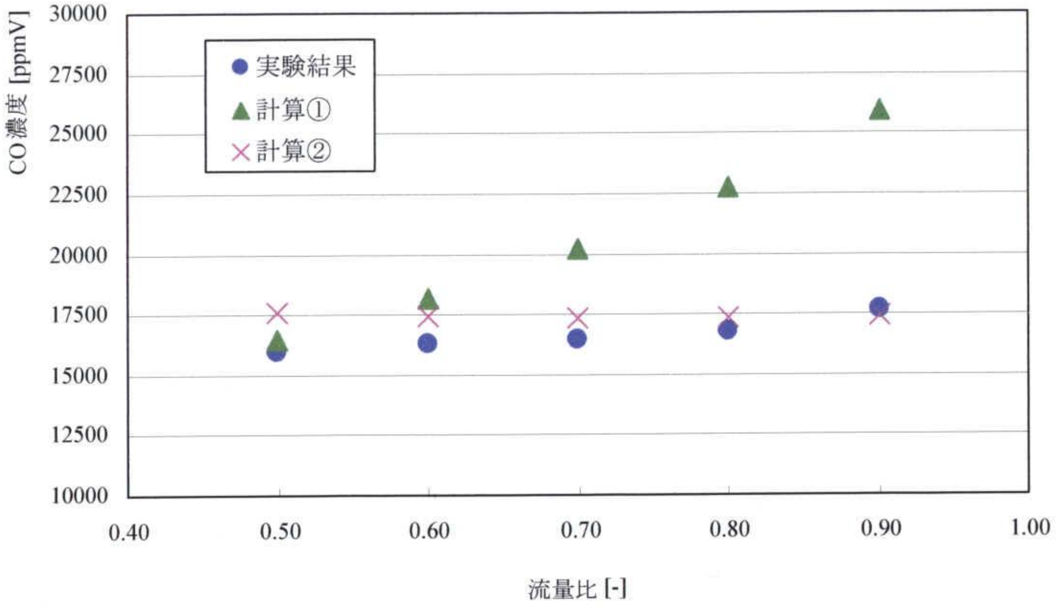



図 8-12　透過側 CO 濃度（初期 CO 濃度：30,000ppmV）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

## 8-7. 改質物質濃縮実験（1 段式，CO：6vol，$CO_2$：94vol%）

前節の実験から，本研究の 1 段式分離膜システムにおいて，流量比 0.80，圧力比 0.51 の

条件で初期濃度 30,000ppmV の CO から約 60,000ppmV の CO 濃度が得られることが分かった．さらに 2 つの計算モデルも実験結果と近い傾向が得られることも分かった．ここでは，前述の 2 段式の準備実験として，初期濃度を CO : 60,000ppmV（6vol%），$CO_2$ : 940,000ppmV（94vol%）に設定した条件下で 1 段式の実験を実施する．これは，2 段式システムの 2 段目の分離膜を模擬した実験である．本実験の目標は下記の 2 点である．

①：前節の結果から 2 段式システム 2 段目の流入条件（CO：6vol%，$CO_2$ : 94vol%）による 1 段式実験を行い目標濃度（CO : 12.5%）に到達可能であるが，その際の 2 段式システム 2 段目への流量比，圧力比の見積りを行う．

②：計算モデルにおいても，初期濃度（CO : 6vol%，$CO_2$：94vol%）の条件で計算を行い，目標濃度の到達の可能性と流量比，圧力比の検証を行い，実験と計算の 2 つの観点から 2 段式システムの成功の可能性を検証する．

### 8-7-1. 実験条件

表 8-6 に，初期濃度を CO : 60,000ppmV（6vol%），$CO_2$ : 940,000ppmV（94vol%）に設定した 1 段式の実験条件を示す．分離膜システムは図 8-9 と同じシステムである．

表 8-6　気体分離膜実験条件（1 段式；　CO : 6vol%，$CO_2$ : 94vol%）

| 実験条件 | 圧力は絶対圧表記 | 単位 |
|---|---|---|
| 膜面積 : $A$ | 0.28 | $m^2$ |
| 膜厚 : $\delta$ | 0.04 | mm |
| 透過係数1 : $Q_1$ | $15.3\times10^{-8}$ | $(cm^3 \cdot cm) / (sec \cdot cm^2 \cdot cmHg)$ |
| 透過係数2 : $Q_2$ | $3.0\times10^{-8}$ | $(cm^3 \cdot cm) / (sec \cdot cm^2 \cdot cmHg)$ |
| 理想分離係数$\alpha=Q_1/Q_2$ | 5.1 | - |
| 供給側圧力 : $P_h$ | 151.99 | kPa |
| 透過側圧力 : $P_l$ | 94.00，91.00，88.50，85.00<br>80.00，77.50，73.00，70.00，65.00 | kPa |
| 圧力比$\gamma=P_l/P_h$ | 0.62，0.60，0.58，0.56<br>0.53，0.51，0.48，0.46，0.43 | - |
| 供給気体流量 : $F_f$ | 250 | ml/min |
| 透過側気体流量 : $F_p$ | 25，50，75，100<br>125，150，175，200，225 | ml/min |
| 流量比$\theta=F_p/F_f$ | 0.10-0.90 | - |
| $CO_2$濃度（第1成分） | 94 | vol% |
| CO濃度（第2成分） | 6 | vol% |

### 8-7-2. 実験結果および考察

図 8-13 に供給側出口濃度の実験結果と計算結果を示す．この図でも計算①，②は，それぞれ両側完全混合と，供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルで計算した結果を示している．なお，今回は透過側のガス濃度測定は行っていない．図 8-13 から，赤の点線で示した目標濃度に対して，流量比 0.80 以降は実験結果，計算結果とも上回っており，2 段式

システムを用いれば目標濃度に到達可能である．流量比 0.90，圧力比 0.43 の流入条件においては，CO 濃度は約 190,000ppmV に到達した．計算モデルを検証すると，両側完全混合モデルは流量比 0.70 までは実験結果と近い傾向を示しているが，流量比 0.80 以降は差異が生じた．また，供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルにおいては，実験結果と少し異なる傾向が見られた．しかしながら，前述の実験結果と両計算モデルから，2 段式において，1 段目を流量比 0.80，圧力比 0.51 で流入させた気体を 2 段目でも流量比 0.80 で流入させた場合，目標濃度に到達可能であると考えられる．次に行う 2 段式システムにて目標濃度に到達できれば，本研究の最終目標である炭素循環サイクルの構築により近づくことができると思われる．

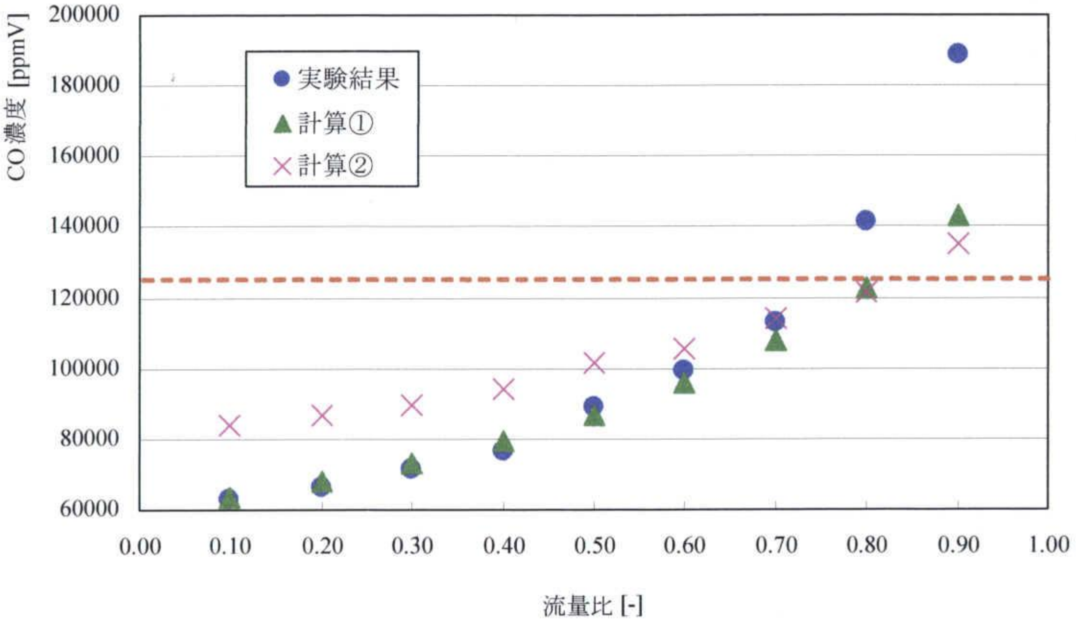



図 8-13　供給出口側 CO 濃度（初期 CO 濃度：60,000ppmV）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

### 8-8.　2 段式気体分離膜システム（2 段式，CO：3vol，$CO_2$：97vol%）

前節までの 2 通りの 1 段式気体分離膜システムの結果から，2 基の分離膜モジュールを直列に配置した 2 段式気体分離膜システムにより，本研究の改質実験にて得られた最高改質濃度から設定した混合ガスを目標濃度まで濃縮できる可能性を得た．ここでは，実際に 2 段式気体分離膜システムを用いて実験を行い，その濃縮性能の検証を行う．

#### 8-8-1.　2 段式システム概要

図 8-14 に 2 段式気体分離膜システムを示す．システムそのものは 1 段式に分離膜モジュールを 1 基追加したシステムとなっている．1 段目の供給側出口の後に圧力計を設置し，2 段目の流入圧力の計測を行えるようにした．2 段目の流量比，圧力比といった条件は，2 段

目の透過側に設置した流量計，圧力計で調整・設定する．

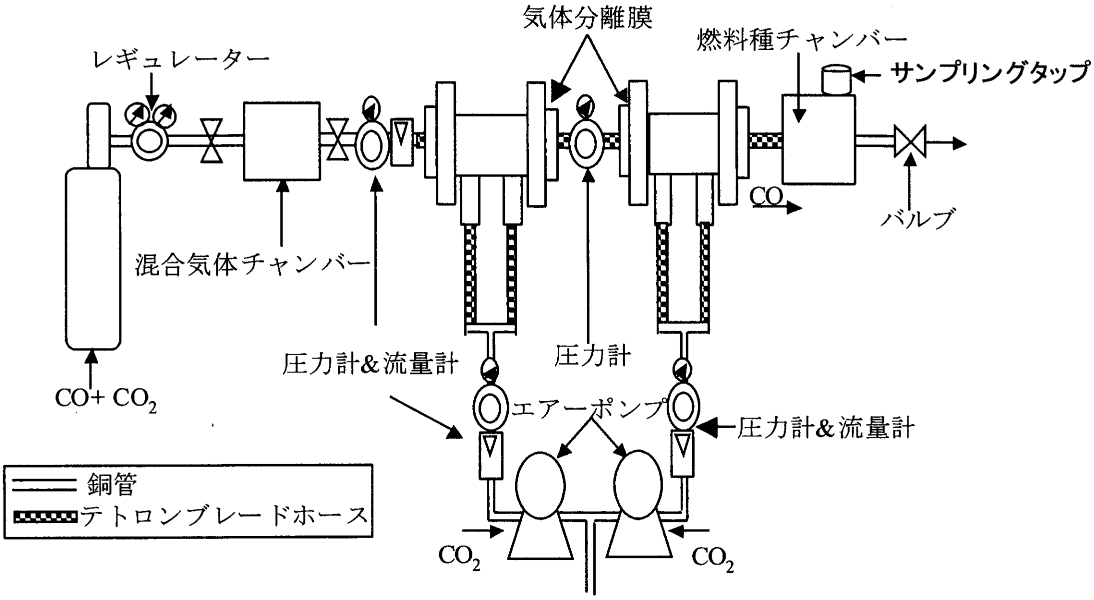



図 8-14　2 段式気体分離膜システム

### 8-8-2.　実験条件

表 8-7，8-8 に 2 段式気体分離膜システムの実験条件を示す．表 8-7 は 1 段目分離膜の実験条件，表 8-8 は 2 段目分離膜のそれを示している．これまでの結果を基に 1 段目の流量比を 0.80 とし，2 段目の流量比は前節の結果を基に 0.50-0.90 と可変させた．表 8-8 の 2 段目流入 CO, $CO_2$ 濃度は，8-5-3 節で述べた 1 段式システム（初期条件，CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）の実験結果の値である．確認のために，2 段式システムでも 1 段目分離膜モジュール供給側出口通過気体をサンプリングしたが，1%程度しか違いはなかった．

表 8-7　気体分離膜実験条件（2 段式 1 段目，CO：3vol%，$CO_2$：97vol%）

| 実験条件 | 圧力は絶対圧表記 | 単位 |
|---|---|---|
| 膜面積：$A$ | 0.28 | $m^2$ |
| 膜厚：$\delta$ | 0.04 | mm |
| 透過係数1：$Q_1$ | $15.3\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 透過係数2：$Q_2$ | $3.0\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 理想分離係数$\alpha=Q_1/Q_2$ | 5.1 | - |
| 供給側圧力：$P_h$ | 171.33 | kPa |
| 透過側圧力：$P_l$ | 51.33 | kPa |
| 圧力比$\gamma=P_l/P_h$ | 0.30 | - |
| 供給気体流量：$F_f$ | 500 | ml/min |
| 透過側気体流量：$F_p$ | 400 | ml/min |
| 流量比$\theta=F_p/F_f$ | 0.80 | - |
| $CO_2$濃度（第1成分） | 97 | vol% |
| CO濃度（第2成分） | 3 | vol% |

表 8-8　気体分離膜実験条件（2 段式 2 段目，CO：5.8vol%，$CO_2$：94.2vol%）

| 実験条件 | 圧力は絶対圧表記 | 単位 |
|---|---|---|
| 膜面積：$A$ | 0.28 | $m^2$ |
| 膜厚：$\delta$ | 0.04 | mm |
| 透過係数1：$Q_1$ | $15.3\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 透過係数2：$Q_2$ | $3.0\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 理想分離係数$\alpha=Q_1/Q_2$ | 5.1 | - |
| 供給側圧力：$P_h$ | 106.33 | kPa |
| 透過側圧力：$P_l$ | 90.33, 89.33, 86.33, 83.33, 81.33 | kPa |
| 圧力比$\gamma=P_l/P_h$ | 0.85, 0.84, 0.81, 0.78, 0.76 | - |
| 供給気体流量：$F_f$ | 100 | ml/min |
| 透過側気体流量：$F_p$ | 50,60,70,80,90 | ml/min |
| 流量比$\theta=F_p/F_f$ | 0.50,0.60,0.70,0.80,0.90 | - |
| $CO_2$濃度（第1成分） | 94.2 | vol% |
| CO濃度（第2成分） | 5.8 | vol% |

### 8-8-3.　実験結果および考察

図 8-15，8-16 に，2 段式気体分離膜システムの供給側出口濃度，透過側濃度の実験結果と計算結果を示す．この図でも計算①，②は，それぞれ両側完全混合と，供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルで計算した結果を示している．図 8-15 から，赤の点線で示した目標濃度に対して，2 段目の流量比 0.50-0.70，圧力比 0.85-0.81 の条件において，本研究の目標濃度である CO 燃焼下限濃度 12.5vol%を超える結果が得られた．流量比 0.60，圧力比 0.84 の流入条件では，CO 濃度は約 150,000ppmV にも達した．しかしながら，流量比 0.80 の以降の条件では目標濃度を下回る結果となった．計算モデルにおいても，計算①の流量比 0.80，0.90 において計算結果と近い値を取っているが，流量比変化に伴う傾向はこれまでのようには一致しなかった．

透過側においても CO 濃度は 46,000-68,000ppmV という結果になった．また，計算結果と比較しても，供給側出口と同様に流量比 0.80，0.90 において，計算②の供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルと実験結果が近い値になるものの，流量比 0.50-0.70 では大きな差異が生じた．前述の供給出口側と同様に計算値と実験結果が異なることから，試していないモデルを今後検討する必要があると思われる．

図 8-15 の高流量比条件における急激な CO 濃度の低下（流量比 0.50-0.70 の時の約 140,000ppmV から流量比 0.80, 0.90 の時の約 95,000ppmV への低下）の原因について考える．図 8-16 の透過側に注目すると，流量比 0.50-0.70 において，平均 CO 濃度は約 58,000ppmV と 2 段目の流入気体 CO 濃度と同じ程度である．一方，流量比 0.80，0.90 では，CO 濃度は約 44,000ppmV と低下している（$CO_2$ の濃縮）．流量比 0.50-0.70 域では，圧力比が 0.80 以上と 1 に近いことから，流入気体の $CO_2$ は膜へ溶解しているものの，脱溶解があまり促進されておらず，$CO_2$ 濃度の低下した気体がそのまま供給出口側から流出していると推察する．逆に流量比 0.80，0.90 においては，供給出口側と透過側の両方の CO 濃度の低下から，流入気体のほとんどが透過側へと流れ込み，溶解→脱溶解が促進し，分離が進行するこれまでと同様の現象が起きていると考える．

加えて，2 段式でも 1 段式と同様に透過側の排出気体について考えた場合，目標濃度到達時において，1 段目では流量比 0.80 の条件で CO 濃度 17,000ppmV の気体が透過側から排出され，2 段目では流量比 0.50 で CO 濃度 60,000ppmV の気体が同様に排出されている．ここで，1 段目，2 段目の排出気体の回収を考える．1 段目，2 段目のそれぞれの排出気体をひとまとめにして回収を考えた場合，1 段目は流量 400ml/min，CO 濃度 17,000ppmV，2 段目は流量 50ml/min，CO 濃度 60,000ppmV より，流量 450ml/min，CO 濃度約 22,000ppmV の気体を透過側で回収することが可能である．排出気体流量は 2 段式気体分離膜システム投入混合気体流量の 90%もあることから，今後この回収気体の再改質の検討が重要と思われる．

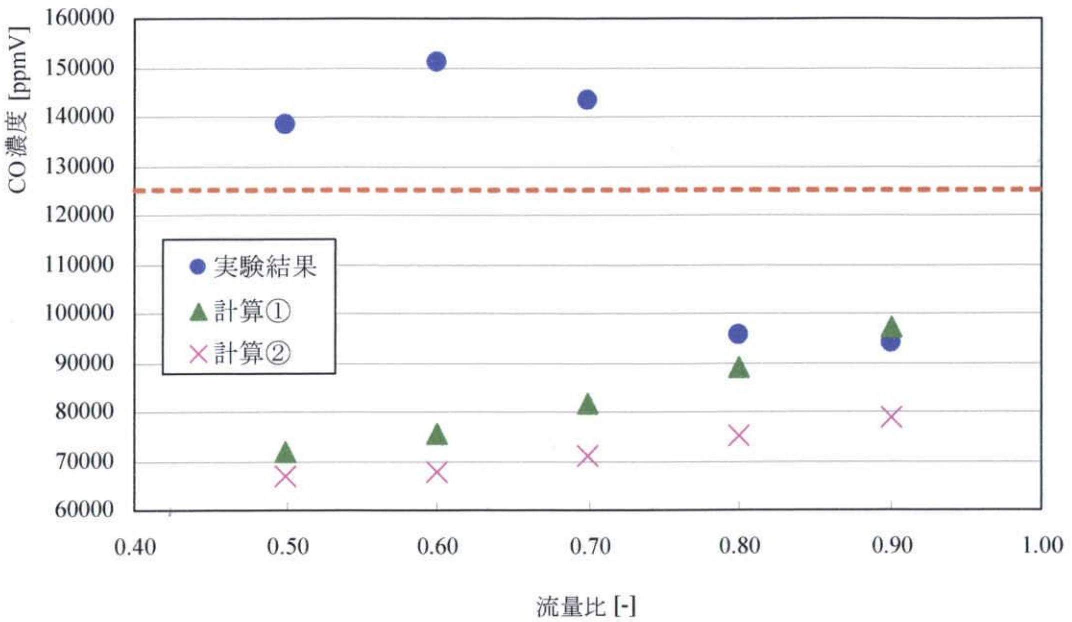



図 8-15　2 段式供給出口側 CO 濃度（初期 CO 濃度：30,000ppmV，1 段目流量比：0.80）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

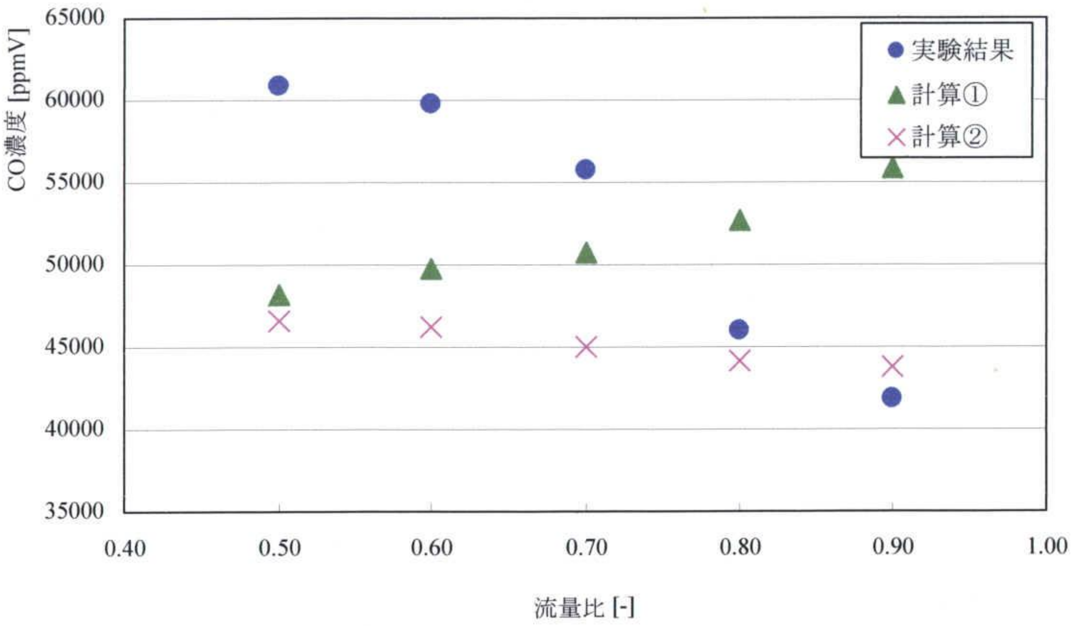



図 8-16　2 段式透過側 CO 濃度（初期 CO 濃度：30,000ppmV，1 段目流量比：0.80）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

### 8-8-4.　1 段式による 2 段式 2 段目の模擬実験

図 8-15，8-16 に見られる，計算モデルと実験結果の差異を解明するために，8-7 節で用

いた CO : 6vol%，$CO_2$ : 94vol%の混合気体を 1 段式システムにて分離を行った．今回，流入条件を 8-7 節では 151kPa, 250ml/min を 2 段式システムでの 2 段目への流入条件（106kPa, 100ml/min）に変更し，1 段式システムにて 2 段目の模擬を行った．表 8-9 に今回の実験条件を示す．

表 8-9　気体分離膜実験条件（1 段式，CO : 6vol%，$CO_2$ : 94vol%）

| 実験条件 | 圧力は絶対圧表記 | 単位 |
|---|---|---|
| 膜面積 : $A$ | 0.28 | $m^2$ |
| 膜厚 : $\delta$ | 0.04 | mm |
| 透過係数1 : $Q_1$ | $15.3\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 透過係数2 : $Q_2$ | $3.0\times10^{-8}$ | $(cm^3\cdot cm)/(sec\cdot cm^2\cdot cmHg)$ |
| 理想分離係数$\alpha=Q_1/Q_2$ | 5.1 | - |
| 供給側圧力 : $P_h$ | 106.33 | kPa |
| 透過側圧力 : $P_l$ | 90.33, 89.33, 86.33, 83.33, 81.33 | kPa |
| 圧力比$\gamma=P_l/P_h$ | 0.85, 0.84, 0.81, 0.78, 0.76 | - |
| 供給気体流量 : $F_f$ | 100 | ml/min |
| 透過側気体流量 : $F_p$ | 50,60,70,80,90 | ml/min |
| 流量比$\theta=F_p/F_f$ | 0.50,0.60,0.70,0.80,0.90 | - |
| $CO_2$濃度（第1成分） | 94 | vol% |
| CO濃度（第2成分） | 6 | vol% |

今回表 8-9 に示す実験条件が表 8-8 と異なるのは，流入 CO，$CO_2$ 混合ガスの濃度の微小差異，および 2 段式システムの 2 段目なのか，1 段式システムかという点である．図 8-17, 8-18 に供給側 CO 濃度と透過側 CO 濃度の結果を示す．実験結果①は図 8-15，8-16 で示した 2 段式システムにおける結果，実験結果②は今回の模擬した結果を示している．また，計算①，②はこれまでと同様にそれぞれ両側完全混合モデルと，供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルで計算した結果を示している．供給側出口濃度において，今回の実験結果②は，①と比較すると異なる結果になった．実験結果①では流量比 0.50-0.70 で目標濃度を超える結果に対し，今回の実験結果②ではそれを超えていない．また，傾向としても実験結果①は流量比 0.80，0.90 で低下しているのに対し，右肩上がりの結果となっている．計算モデルと比較しても差異があった実験結果①に対し，今回は計算①の両側完全混合モデルと近似する結果になった．一方，透過側の実験結果②は，実験結果①と比較すると，CO 濃度が大きく低下したのに加え，傾向も右肩下がりの部分は同じであるが，実験結果①のような急激な低下は見られなかった．計算モデルとは，②の供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルと傾向は近いように見えるが値は異なる結果となった．透過側においては，別モデルの計算を行う必要があると思われる．2 段式システムの結果が今回模擬した結果や計算モデルとも異なることから，2 段式システムの 2 段目では特異な現象が発生していると考える．そして，今後さらなる検証が必要であると思われる．

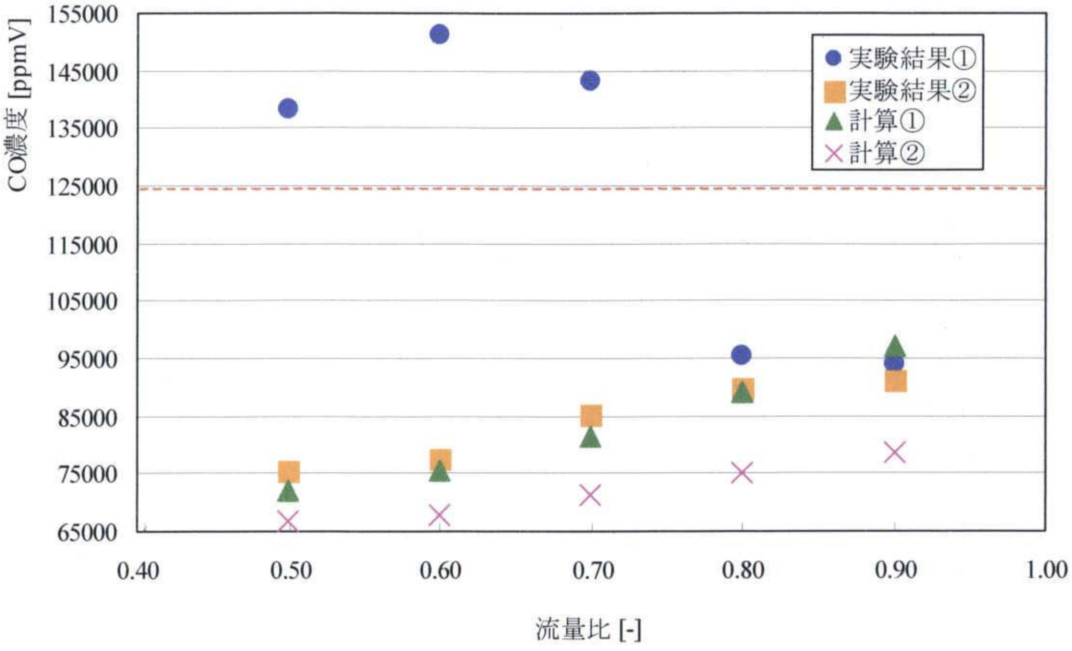



図 8-17　1 段式出口側 CO 濃度（初期 CO 濃度：60,000ppmV）
（実験結果①：2 段式 2 段目，実験結果②：1 段式模擬）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

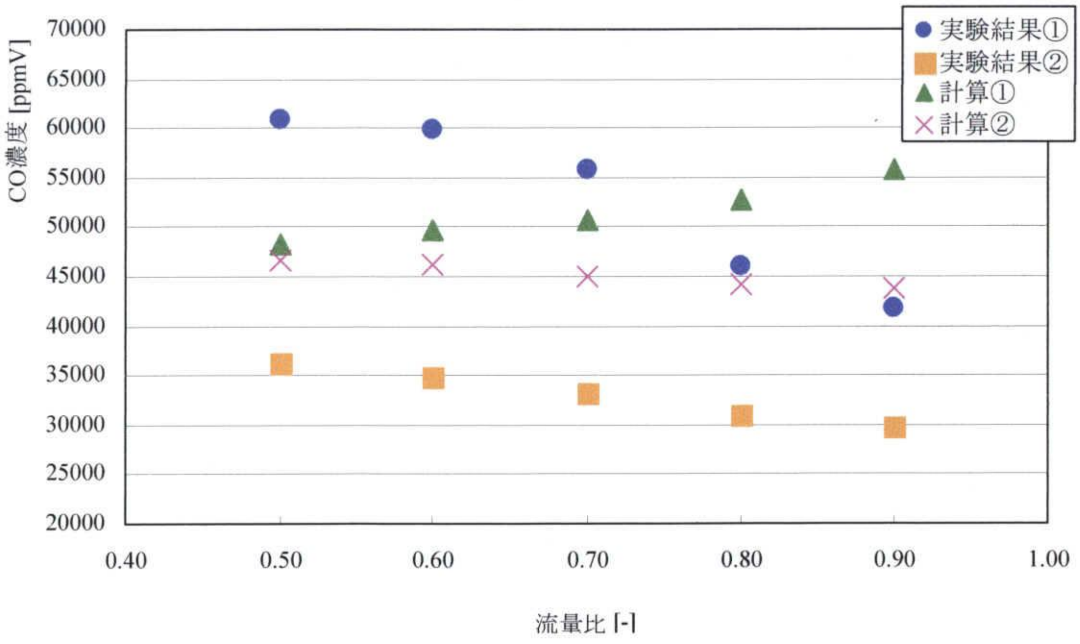



図 8-18　1 段式透過側 CO 濃度（初期 CO 濃度：60,000ppmV）
（実験結果①：2 段式 2 段目，実験結果②：1 段式模擬）
（計算①：両側完全混合モデル，計算②：供給側プラグフロー，透過側完全混合モデル）

# 第9章　結論

本研究では$CO_2$を燃料種として再利用するために，①光触媒薄膜能力向上，②反応性向上要素追及，③ハイブリッドシステム設計の3つを目的としてそれぞれを検討した．①では，光触媒($TiO_2$)薄膜作製条件である焼成温度の影響と2種類の作製方法を用いた金属担持による影響を検証するための$CO_2$改質実験，加えて分析機器や文献調査によるメカニズムの調査を行った．そして，長期測定実験による反応平衡と逆反応の確認を行った．②では，チュービングポンプを用いた閉鎖循環型装置と脱酸素剤を用いた逆反応因子$O_2$除去実験での2種類の反応非平衡化検証を実施した．③では，気体分離膜を用いた燃料種と$CO_2$の分離による改質物質濃縮実験を行った．その結果得られた知見について以下に述べる．

①：光触媒薄膜能力向上

(a) 焼成温度による影響

→光触媒薄膜作製条件の一つである焼成温度（*FT*）を523，623，723Kと変化させて光触媒薄膜の作製と$CO_2$改質実験を行ったところ，光触媒粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：3，焼成時間（*FD*）：420s，焼成温度（*FT*）：623Kの条件において，比較した条件の最高燃料種生成濃度を取得した．また文献調査と予備実験の結果から，523Kでは有機物残留の可能性が存在し，723Kではコーティング光触媒薄膜の剥離が発生し，このことからも623Kが焼成温度（*FT*）として最適であることが確認された．

(b) 金属担持による影響

→銅管内壁の光触媒薄膜表面に金属（Pd）を担持するために，光析出法による担持を実施した．$CO_2$改質実験の結果，無担持同一作製条件のものと差異はなかった．その原因は光析出法による担持の際に光触媒薄膜が剥離したためであった．次に，これまで本研究では光触媒粉末をゾル液に混入させることで$CO_2$改質性能の向上を得ていたので，金属担持光触媒粉末をゾル液に混入させた．その結果，焼成時間（*FD*）：420sでは，無担持条件と差異がないだけでなくコーティング回数（*N*）増加の効果も得られなかった．ただし，Pd，Cu，Ptの3種類の金属の結果を比較したところ，Pdが一番良かった．次に，炭化水素系増加に効果を得ていた焼成時間（*FD*）：180sにて金属担持光触媒粉末による薄膜を作製したところ，3種類の金属とも$CO_2$改質性能が大幅に増加した．特に炭化水素系である$CH_4$濃度も大幅に増加した．最高改質性能の得られたPd担持光触媒粉末混入タイプでは，光触媒粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：3，焼成時間（*FD*）：180s，焼成温度（*FT*）：623Kの条件において，紫外線照射72時間後の全燃料種生成濃度が7,137ppmVに到達し，無担持粉末混入の同一条件タイプの値よりも85%上昇した．

(c) 分析機器・文献調査

→（b）の金属担持時の焼成時間（*FD*）による影響および$CO_2$改質金属種としてPdが良い原因をXRD分析や文献で調べた結果，焼成時間（*FD*）：180sでは，ブロードニングと呼ばれるピークのない状態が見られた．この状態はアモルファスもしくは超微粒子状態であり，第6章で挙げたいくつかの文献ではアモルファス状態において，光触媒の性能向上が報告されていた．一方，焼成時間（*FD*）：420sでは典型的な$TiO_2$の結晶状態であるア

ナターゼ相の結晶化をしていた．この結果，焼成時間（*FD*）が短いと，アモルファスや超微粒子化による光触媒性能向上に伴い還元性が向上し，多電子挿入を必要とする炭化水素系燃料種が増加すると考えた．それに対し焼成時間（*FD*）が長いと，電子挿入数の少ない CO が増加すると考えた．また，Pd が $CO_2$ 改質金属種として効果的な理由は，CO との吸着構造面で電子授受性に優れることが報告されており，各種気体との吸着構造の差異が $CO_2$ 改質性能に影響すると考えた．

(d) 反応平衡・逆反応確認

→（b）の光触媒薄膜作製条件の決定に伴い，$CO_2$ 改質実験時に長期測定実験を実施し，これまで未確認の反応平衡と逆反応の発生を確認した．Pd 担持光触媒粉末混入量（*R*）：1wt%，コーティング回数（*N*）：1，焼成温度（*FT*）：623K，焼成時間（*FD*）：180s では，紫外線照射 96 時間後には反応平衡に達し，燃料種生成濃度が減少し始める逆反応を確認した．前述の条件において，コーティング回数（*N*）：3 の場合について再現性も兼ねて 3 回実施し，比較したところ，1 データは紫外線照射 312 時間後，反応平衡・逆反応発生を確認したが，別のデータでは紫外線照射 528 時間後まで生成濃度の減少が見られなかった．しかしながら，生成速度は時間経過に伴い確実に減少した．

②：反応性向上要素追求

(a) チュービングポンプを用いた閉鎖循環型装置による実験

→閉鎖型循環装置による光触媒薄膜表面からの燃料種分離と $CO_2$ の反応促進を目的として，紫外線照射時間変化に伴う生成速度の変化を平均生成速度変化割合によって検証したところ，ポンプの運転条件が 50ml/min の場合に，紫外線照射 72 時間後には通常タイプ：-34%の低下に対し，-13%に抑えることができた．また，運転流量の少ない場合は効果が少ない結果となった．

(b) 脱酸素剤を用いた逆反応因子 $O_2$ 除去実験

→逆反応因子である $O_2$ 除去を目的として，Fe 系脱酸素剤と有機系脱酸素剤であるエージレス GT を導入した．紫外線照射 72 時間後の平均生成速度変化割合を比較した結果，Fe 系脱酸素剤では-26%と大きな効果は見られなかった．これは Fe，$H_2O$ と $CO_2$ が反応して炭酸鉄になり，$O_2$ と反応しにくくなったことが原因と思われる．一方エージレス GT は $O_2$ としか反応しない選択性を持つことから，平均生成速度変化割合が-8%となり，大幅に平均生成速度の低下を抑制できた．

③：ハイブリッドシステム設計

(a) 1 段式システム

→燃料種と $CO_2$ を分離･濃縮するために吸着剤と気体分離膜について調査を行ったところ，再生操作不要，省エネルギー，取り扱いやすさの 3 点から本研究では気体分離膜を用いることにした．本研究 $CO_2$ 改質最高結果を基に CO：3vol%，$CO_2$：97vol%のガスによる濃縮実験を行ったところ，流量比 0.90，圧力比 0.48 の条件において約 68,000ppmV (=6.8vol%)

となり，約2.3倍濃縮することができた．また，濃度予測のために導入した両側完全混合モデル，および供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルにおいて，実験結果に対して，供給側出口では両方と近似，透過側では供給側プラグフロー，透過側完全混合モデルが近似した．次に前述の結果から，目標濃度（CO : 12.5vol%）に到達可能である2段式システム2段目の流入条件（CO :　6vol%，$CO_2$ : 94vol%）による1段式実験を行い，その際の2段式システム2段目への流量比，圧力比の見積りを行った．また，初期濃度（CO : 6vol%，$CO_2$ :　94vol%）の条件で計算を行い，目標濃度の到達の可能性と流入条件の検証を行った結果，流量比0.90，圧力比0.43の流入条件において，CO濃度は約190,000ppmV（=19vol%）に到達した．計算モデルにおいては，両側完全混合モデルは流量比0.70までは実験結果と近い傾向を示しているが，流量比 0.80 以降は差異が生じた．この実験と計算結果から，2段式において，1段目を流量比0.80，圧力比0.51で流入させた気体を2段目でも流量比0.80で流入させた場合，目標濃度（CO : 12.5vol%）に到達可能であることが明らかとなった．

(b) 2段式システム

→（a）の結果を受けて分離膜を2基直列に配置した2段式システムにおいて，2段目の流量比0.50-0.70，圧力比0.85-0.81の条件下で，本研究の目標濃度であるCO燃焼下限濃度12.5vol%を超える結果が得られた．流量比0.60，圧力比0.84の流入条件では，CO濃度は約150,000ppmV（=15vol%）にも達した．供給出口側，透過側とも実験結果は2つの計算モデルとは異なる傾向となった．また，1段式システムにて2段式2段目への流入を模擬した実験においては，供給出口側は両側完全混合モデルと近似したが，透過側は2つのモデルとも異なる結果となった．

以上の結果，Pd担持光触媒粉末混入量（*R*）: 1wt%，コーティング回数（*N*）: 3，焼成温度（*FT*）: 623K，焼成時間（*FD*）: 180sが本研究の提案する条件である．また，反応非平衡化は，チュービングポンプによる閉鎖循環型装置や$O_2$と選択的に反応できる脱酸素剤を導入することで実現可能である．そして，$CO_2$改質によって生成した燃料種を1段目の流量比0.80，圧力比0.30，2段目の流量比0.50-0.70，圧力比0.85-0.81の条件で2段式気体分離膜システムを運転することで，COの燃焼下限濃度を超える濃縮ができる．

前述の結論から，本研究では図9-1に示すような「光触媒ハイブリッドシステム」を提案する．このシステムでは，$CO_2$発生源から回収した$CO_2$を光触媒リアクターに投入する．リアクター内には光触媒コーティング銅管と脱酸素剤を装填してある．さらにこのリアクターはチュービングポンプと連結しており，閉鎖循環型装置になっている．人工光源もしくは，太陽光を用いて$CO_2$を改質し，その気体を2段式システムの分離膜に投入する．そして，燃焼下限濃度以上になった燃料種が得られるシステムである．また，分離膜からの排出気体を再度リアクターに戻して改質を行う．この排出気体は燃料種を数%含有しており，改質を行うことで有効利用できる．また，得られた燃料種は燃焼に用いるだけでなく，近年エネルギー源として研究が進められている燃料電池に必要な$H_2$を水蒸気改質で得るのにも利用可能である．

第6章（図6-32，6-36）にて述べた最高生成速度を有する光触媒薄膜について，第7章（図7-10）に示した有機系脱酸素剤で生成速度の低下が抑制可能とする仮定を基に試算した全燃料種生成濃度と速度の経時変化を図9-2に示す．この試算は，図6-32，6-36で得た0-24時間における最高生成速度235ppmV/hourを基準にとる．図7-10で示したエージレスGTを導入した際に測定した実験結果から生成速度の0-240時間までの24時間毎の変化割合を当てはめ算出した．この試算によれば，紫外線照射144時間後には，分離膜で燃焼下限まで濃縮可能な30,000ppmVを超える．そして，216時間後には，これまで超えたことのない40,000ppmVのレベルに到達できると予想される．ただし，光触媒反応過程において，人工光源ではなく太陽光を用いた場合でも利用できる濃度の燃料種を得るには，分離膜による濃縮過程が必要である．2段式の場合，ポンプ2基が必要であり，1基当たりの消費電力は42Wで，2基で84W消費する．現状の2段式システムの場合の供給条件である500ml/minを1段目の流量比0.80，圧力比0.30，2段目の流量比0.50，圧力比0.85の条件で運転することで，CO濃度：約14vol%が50ml/minで得られる．これを1分間運転し，1.4Whの電力量を消費した場合は5,040Jとなる．この時の$CO_2$発生量は，買電からの全電源平均[9-1]（0.37kg-$CO_2$/kWh）を用いると$1.18\times10^{-2}$molと計算される．一方，燃料種として濃度14vol%，50mlのCOの場合の物質量は$2.91\times10^{-4}$molとなり，発熱により得られるエネルギーはCO発熱量[9-2]（=12.63MJ/$m^3N$）を用いて82Jと計算される．これより，$CO_2$は削減量より発生量の方が約41倍多く，また得られるエネルギーより消費エネルギーの方が61倍多いことになる．このように最高条件を用いてもまだまだエネルギー的にも環境的にも不十分である．

将来，夜間や曇りの時に太陽光でなく人工光源で補う際やポンプの駆動の際には電気が必要になる．原子力や自然エネルギーといった発電時に$CO_2$排出しない発電方式が今より普及して，その電気をこのシステムに使用できれば，このシステムがより意義あるものになると考える．このシステムが実現すれば，$CO_2$を削減かつエネルギー利用し，資源の枯渇を防止することが提案でき，最終目標である$CO_2$の回収，$CO_2$の改質，燃料種の生成，燃料種の利用を繰り返す「炭素循環サイクル」の構築に近づけることができると考える．

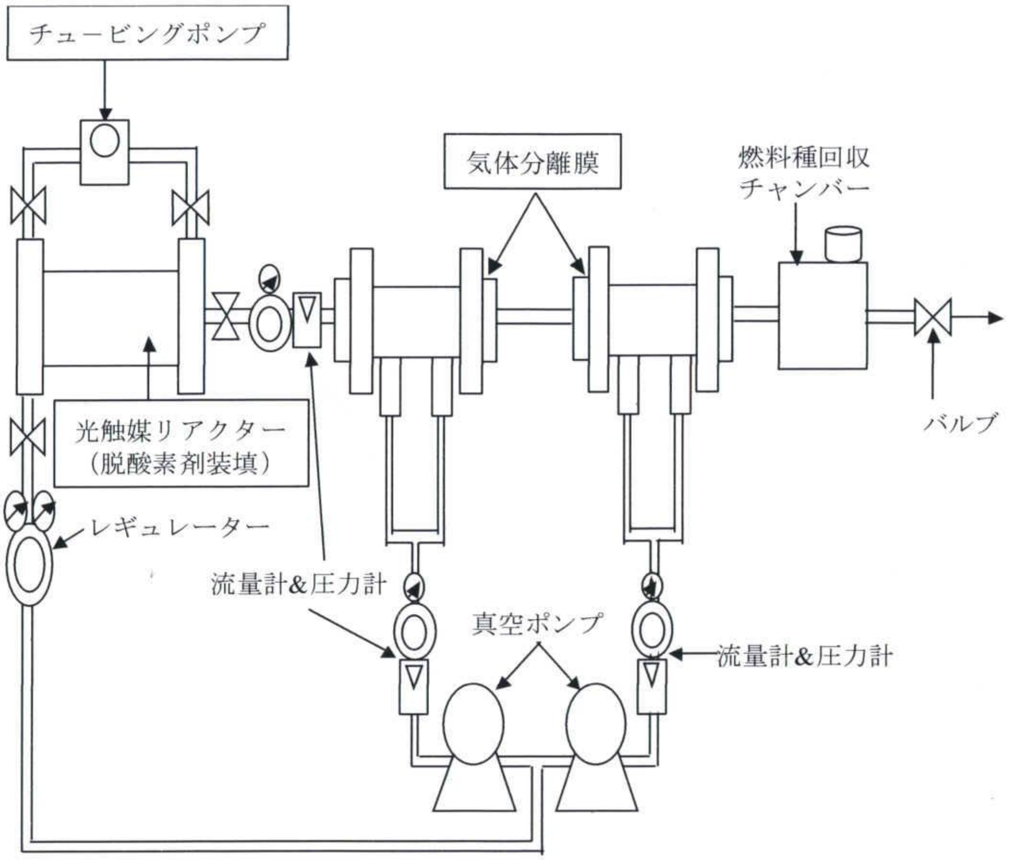



図 9-1　光触媒ハイブリッドシステム

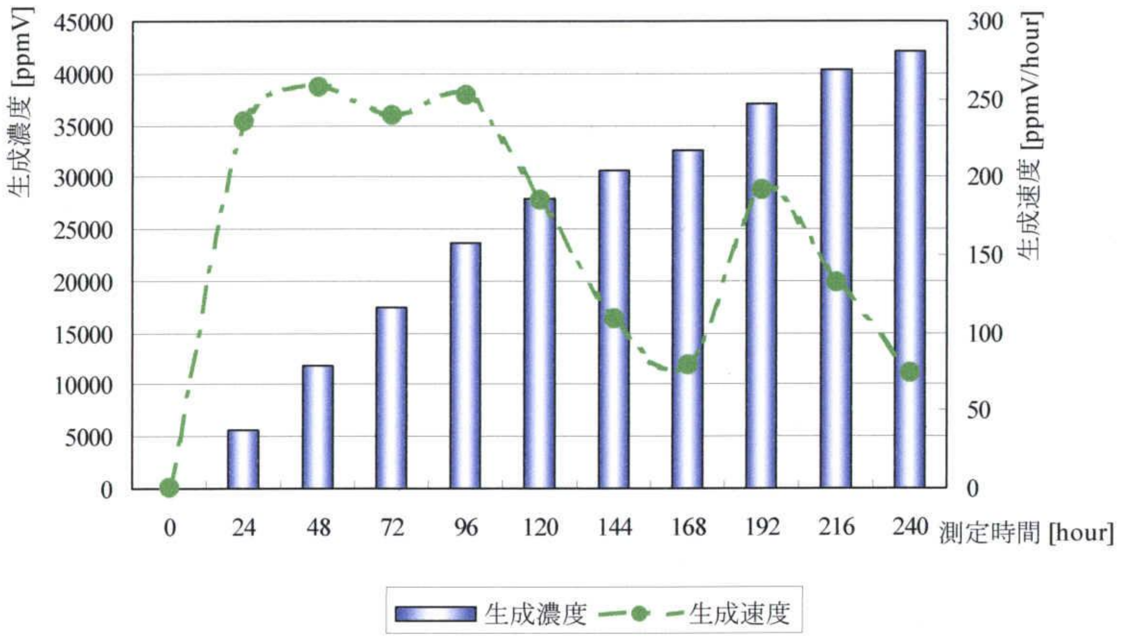



図 9-2　生成濃度と生成速度の試算

# 参考文献，謝辞

# 参考文献

1-1)　環境省ホームページ　URL：http://www.env.go.jp/
1-2)　ECCJ　省エネルギーセンター　省エネデータ集　2001/I-第3章　3.2
URL：http://www.eccj.or.jp/databook/2001/13_2.html
1-3)　電気事業連合会ホームページ　URL：http://www.fepc.or.jp/index-f.html
1-4)　資源エネルギー庁ホームページ　URL：http://www.enecho.meti.go.jp/index.htm
1-5)　ジェームズ　ラブロック著　秋元　勇巳監修　竹村　健一訳　ガイアの復讐
中央公論社　2006　p102，p134
1-6)　RITE ホームページ　URL：http://www.rite.or.jp/
1-7)　二酸化炭素固定化・有効利用技術戦略マップ　財団法人　地球環境産業技術研究機構
1-8)　岩本　正和監修　環境触媒ハンドブック　エス・ティー・エス　2001　p.685-700.
1-9)　金子　正夫他著　季刊化学総説　光が関わる触媒化学：光合成から環境化学まで
日本化学会　1994　p152~159.
1-10)　茅　陽一監修　地球を救うシナリオ　$CO_2$削減戦略　2000　p.151-152.
1-11)　サトシンの光触媒のページ　URL：http://www.d7.dion.ne.jp/~shinri/
1-12)　竹内　浩仕，村澤　貞夫，指宿　堯嗣著　光触媒の世界　工業調査会　1998　p.37
1-13)　O. Ishatani，T. Inoue，K. Suzuki，and Y. Ibusuki，*J. Photochem.. Photobiol.，A-Chem.，*
72，269-271（1993）
1-14)　川野　一忠，上原　竹次郎，加藤　秀昭，平野　克比古，化学と教育，41（11）766-770
（1993）
1-15)　I. Inoue，A. Fujishima，S. Konishi，and K. Honda，*Nature*，277，637（1979）
1-16)　指宿　堯嗣，田畑　研二，触媒，Vol.39，No.1，24-31（1997）
1-17)　指宿　堯嗣，触媒，Vol.35，No.8，506-512　（1993）
1-18)　安保　正一，水野　和彦編著　環境にやさしい21世紀の化学　エス・ティー・エス
2001　p.27.
1-19)　杉浦　暢政　「光触媒による$CO_2$の燃料種への改質　~高効率改質薄膜の追求~」
H16年機械工学専攻修士論文
1-20)　藤田　光将　「$TiO_2$を用いた$CO_2$改質の性能向上に向けた検討」
H16年機械工学科卒業論文

第2章
2-1)　光触媒と関連技術　秋山　司郎　垰田　博史著　日刊工業新聞社　2000　p.6-9.
2-2)　文献2-1)，p.49.
2-3)　触媒－その秘密を探る　大西　考治著　大日本図書株式会社　1987　p.71-74.

2-4） A. Fujishima and K. Honda : *Nature*, 238, 37（1972）.
2-5） T. kawai and T. Sakata : *Nature*, 286, 474（1980）
2-6） K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru,
*JCS Chem. Comm.*, 543（1980）
2-7） M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, Che. M, Louis. C, Giamello. E.
*J. Phys. Chem.*, 89, 5017（1985）
2-8） R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto and A. Fujishima,
Induction of Cytotoxicity by Photoexcited $TiO_2$ Particles, Cancer Research, 52, 2346（1992）
2-9） R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, T. Watanabe, et.al. : *Nature*, 388, 431（1997）
2-10） B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature*, 353, 737（1991）
2-11）「窒化物半導体による水からの水素製造」
URL：http://www.jst.go.jp/erato/announce/20051026.html
2-12） 2006年7月27日付け日経産業新聞
2-13） 特許庁　資料室　標準技術集　光触媒　調査対象技術の技術概要
http://www.jpo.go.jp/indexj.htm
2-14） 文献1-11）
2-15） 特許庁　平成15年度　特許出願技術動向調査報告書　光触媒（要約版）
2-16） 橋本　和仁，大谷　文章，工藤　昭彦編著　光触媒　基礎・材料開発・応用
エヌ・ティー・エス　2005　p.24
2-17） 財団法人　神奈川科学技術アカデミーホームページ
URL：http://www.newkast.or.jp/index.html

第3章
3-1） 文献1-12）　p.17-36.
3-2） 大谷　文章著　イラスト・図解　光触媒のしくみがわかる本　技術評論者　2003
p.22-98.
3-3） 窪川　裕，本多　健一，斎藤　泰和著　光触媒　朝倉書店　1988　p.7-83.
3-4） 大川電子設計の技術資料館　URL：http://www.okawa-denshi.jp/techdoc/
3-5） 文献1-9）　p.62-68.
3-6） 物理学スーパーラーニングシリーズ　量子力学　佐川　弘幸，清水　克多朗著
シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社　1998　p.69-71.
3-7） 野坂　芳雄，野坂篤子著　入門　光触媒　東京図書株式会社　2004　p.59
3-8） 大谷　文章著　光触媒標準研究法　東京図書株式会社　2005　p.36-37.
3-9） 文献2-16）　p.14.
3-10） 橋本　和仁，藤島　昭編集　酸化チタン光触媒のすべて　シーエムシー
1998　p.29.

3-11）文献 3-2） p.74-76.
3-12）文献 3-2） p.76-80.
3-13）文献 3-2） p.53-56.
3-14）文献 3-7） p.120-122.
3-15）安保 正一他著 最新 光触媒技術 エス・ティー・エス 2000 p.8.
3-16）文献 1-9） p.69-77.
3-17）今中 利信著 触媒作用・活性種の挙動 大阪大学出版会 2000 p.18-19.
3-18）文献 3-7） p.95-106.

第 4 章
4-1） 文献 3-10） p.69-77.
4-2） 文献 1-12） p.23-29.
4-3） チャート式 新化学 IB・II 鈴木 啓介，上地 真一，小林 正光著 数研出版 1995
4-4） 図解 機械材料～金属材料から新素材まで～ 打越 二椰著 東京電機大学出版 2001
4-5） 文献 1-12） p.29
4-6） 文献 3-8） p.75-76.
4-7） 文献 1-12） p.45.
4-8） 文献 3-10） p.105.
4-9） 文献 3-10） p.106.
4-10）H. Dislich and E. Hussmann. *Thin Solid Films* 77（1981）， p.129.
4-11）文献 3-7） p149-152.
4-12）C.J.Brinker，G.W.Scherer，“*Sol-Gel Science*”，Academic Press，p789（1990）
4-13）作花 済夫監修 ゾル-ゲル法応用技術の新展開 シーエムシー 2000 p.64，69.
4-14）文献 4-13） p.66-67.
4-15）文献 4-13） p.6-7.
4-16）荒井 弘道，表面，24，658（1968）
4-17）神谷 寛一 「用途開発中のガラス」
4-18）神谷 寛一，作花 済夫 「ゾルーゲル法により作成した薄膜半導体の光電気化学的性質」 1989 日本金属学会会報 第 28 巻，第 3 号

第 5 章
5-1） 文献 3-8） p.126-136.
5-2） GC の基礎からキャピラリーカラムの上手な使い方 GL サイエンス
5-3） 原 昭二著 入門クロマトグラフィー第 2 版 東京化学同人

5-4）小島　次雄，大井　尚文著　機器分析実技シリーズ　ガスクロマトグラフ法
5-5）南條　正男著　機器分析実技シリーズ　X線分析法　1987　共立出版　p.1-45.
5-6）加藤　誠軌著　セラミックス基礎講座3　X線回折　1990　内田老鶴圃　p.1-65.
5-7）津山工業高等専門学校中村研究室HP
URL：http://www.tsuhttp://www.tsuyama-ct.ac.jp/nakamura/kenkyu/node9.html
5-8）カリティ著　松村　源太郎訳　X線回折要論　東京アグネ　1961　p.98-104.

第6章
6-1）真空のページ　URL：http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/people/ikuji/edu/vac/index.html
6-2）文献3-2）　p.108.
6-3）D. Robert，A. Piscopo，O. Heintz，J. V. Weber，Catalysis Today VOL. 54，293（1999）
6-4）TSEING I-H，CHANG W-C，WU J C S，Appl Catal B Envion VOL. 37，NO.1，43（2002）
6-5）浅野　誠，光電析により金属を担持した酸化チタン粉末の光触媒活性，
奈良県工業技術センター　研究報告　No.28　2002　19-22.
6-6）畑中　義式，大道　学，坂口　鋼一，光活性機能性アモルファス酸化チタン薄膜の研究，愛知工科大学紀要，第2巻，43-48（2004）
6-7）大気熱プラズマCVDによる光触媒酸化チタン皮膜の形成
http://www2.ashitech.ac.jp/mech/ando/tio2-1.pdf
6-8）化学工学，VOL.70，NO.7，375-376（2006）
6-9）N. Iwasa and N. takezawa，Topics in Catalysis，Vol.22，Nos.3-4，215-224（2003）
6-10）Y. Suwa，S. Ito，S. Kameoka，K. Tomoshige and K. Kunimori，
Applied Catalysis A General，267，9-16（2004）
6-11）J.A. Rodriguez，J. Phys. Chem. 98（1994）5758.
6-12）J.A. Rodriguez and M. Kuhn，J. Phys. Chem. 100（1994）381.

第7章
7-1）Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbon Using Copper-Loaded Titanium Dioxide, Kenji Adachi, Kiyohisa Ohta and Takayuki Mizuno, Solar-Energy, Vol.53, No.2, pp187-190（1994）
7-2）Photocatalysed Reduction of $CO_2$ in Aqueous $TiO_2$ Suspension Mixed with Copper Powder, K. Hirano, K.Inoue and T.Yatsu, J.Photochem, Photobiol, A:Chem, 64, p255-258（1992）
7-3）大塚　裕介「安定な三重項有機分子の安定化に関する研究」
H13年分子素材工学専攻修士論文
7-4）日本化学会編　藤島　昭責任編集　実力養成化学スクール　5.光触媒　丸善　2005 p.53.
7-5）実験　蒸発（拡散係数の測定）

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/ce/diff.html
7-6）　日本化学会編　化学便覧　基礎編II　改訂5版　丸善　2004　II-68
7-7）　卜部　吉庸著　理系大学受験　化学IB・IIの新研究　1996　p.394.
7-8）　三菱ガス化学株式会社　脱酸素剤エージレス取扱説明書　2006
7-9）　江場　宏美，$CO_2$削減と$H_2$製造を同時に実現するプロセス
-くず鉄を活用した環境・エネルギー対策-　NIMS NOW　2006. Vol.6 No.12 December
物質・材料研究機構広報誌
7-10）郡　寿也　水熱条件下での炭酸ガスの反応性　徳島県立技術センター　業務報告
2004
7-11）Seng Sing Tan，Re-cycling Carbon Dioxide into Fuel-like Hydrocarbons by Photocatalytic Process，Doctor thesis of Deakin University，2006

第8章
8-1）　慶井　富長　吸着　共立出版　1965　p.192~195.
8-2）　C.L.Mantell著　柳井　弘，加納　久雄訳　吸着および吸着剤　技報堂　1965　p.131.
8-3）　Web版化学プロセス集成
http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html
8-4）　田島　一夫，長田　容，日本鋼管技報，No.117，103-105，（1987）
8-5）　H. HIRAI，K. WADA，and M. KOMIYAMA，CHEMISTRY LETTERS，pp.361-364，（1983）
8-6）　竹内　雍監修　最新吸着技術便覧-プロセス・材料・設計-　エヌ・ティー・エス　1999
p.351-358.
8-7）　新潟大学　工学部　化学工学資料ページ
http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html
8-8）　辻永，“膜による天然ガス抽の$CO_2$分離テストについて”，SA213，
化学工学協会新潟大会，（1988）
8-9）　膜・吸収ハイブリッド法の開発
http://www.rite.or.jp/Japanese/labo/kagaku/kagakutop-j.html
8-10）シリコーン中空糸分離膜「NAGASEP」技術資料　永柳工業（株）　（東京）　p.6.
8-11）文献10）　p.8-9.
8-12）特許庁流通支援チャート　H13　一般　2　気体分離膜装置
8-13）文献10）p.10.
8-14）伊東　章，上江洲　一也　著　化学工学会編　Excelで気軽に化学工学　丸善　2006
8-15）伊東　章，白砂　潔，飯塚　融，藤井　盈宏：化学工学論文集，16巻，p.295（1990）
8-16）伊東　章　ケミカルエンジニアリング　3月号　1994　p.38-41.

第9章
9-1） みずほ情報総研ホームページ URL：http://www.mizuho-ir.co.jp/
9-2） 藤田 秀臣，加藤 征三著 熱エネルギーシステム 共立出版 1999 p.27.

# 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切丁寧な御指導，御鞭撻を賜りました三重大学大学院工学研究科　加藤　征三教授に心から感謝致します.

研究だけでなく様々な御指導，ご相談を賜りました丸山　直樹助教授に厚く御礼申し上げます.

研究を始め様々な御指導を賜りました西村　顕助教に深く感謝致します.

毎日の研究活動に互助力頂きました高橋　正浩技官，倉田　繁子秘書，浅野　仁美元秘書に深く感謝致します.

本研究において金属担持のご協力だけでなく，多大なアドバイスを頂いた奈良県工業技術センターの浅野　誠様に厚く御礼申し上げます.

卒業研究時以来，様々なご相談に対応して頂いた三重県科学技術振興センターの庄山昌志様，増井　孝実様に厚く御礼申し上げます.

気体分離膜技術に関して，様々なアドバイスを頂いた新潟大学　工学部　化学システム工学科の伊東　章様に御礼申し上げます.

本研究において分析機器に関するアドバイスを頂いた三重大学生命科学研究支援センター　機器分析部門　平井　克幸助教授，総合アイソトープ分野　放射線化学・安全管理部門　苅田　修一助教授に厚く御礼申し上げます.

気体分離膜 2 基をご提供して頂いただけでなく，様々なデータもご提供頂きました永柳工業株式会社　中郷工場　製造第 4 グループ長　古沢　巳千雄様に御礼申し上げます. また，脱酸素剤エージレス GT のご提供や技術相談頂きました，三菱ガス化学株式会社　名古屋支店　脱酸素剤事業部　営業グループ　小澤 拓司様に御礼申し上げます.

本研究の基礎となるデータ，実験装置，実験方法等を継承してくださった平成 14 年度博士前期課程修了の萩　真博氏と平成 16 年度博士前期課程修了の杉浦　暢政氏に深く御礼申し上げます.

また，共に 3 年間，同じ研究室で苦しみと喜びを分かち合い，励ましあった平成 18 年度エネルギーシステム設計研究室研究生修士 2 年の同輩の皆様に，深い感謝と御礼を申し上げます.

最後に研究の間，ご協力頂きましたエネルギーシステム設計研究室の皆様，家族を始めいろいろなことにご協力頂いた皆様に厚く御礼申し上げます.